

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Características fundamentales de la contaminación
ambiental por el aerosol hierro bajo la influencia de
parámetros de limpieza**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco Valero Rodríguez

DIRECTOR:

Emiliano Hernández Martín

Madrid, 2015

Francisco Valero Rodríguez



X- 03-02-11-11-11

CARACTERISTICAS FUNDAMENTALES DE LA CONTAMINACION AMBIENTAL
POR EL AEROSOL HIERRO BAJO LA INFLUENCIA DE PARAMETROS
DE LIMPIEZA.

Departamento de Física del Aire
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

© Francisco Valero Rodríguez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-1893-1982

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LA CONTAMINACION AMBIENTAL
POR EL AEROSOL HIERRO BAJO LA INFLUENCIA DE PARAMETROS DE
LIMPIEZA

Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas presen-
ta el Licenciado

FRANCISCO VALERO RODRIGUEZ

Febrero, 1980

Quiero expresar mi gratitud:

A los Departamentos de Física del Aire y Geofísica de la Facultad de Físicas y al de Petrología y Geoquímica de la Facultad de Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid donde encontré los medios necesarios para la realización de esta Memoria.

A mi Profesor y Director de esta Tesis Doctoral Dr. D. Emiliano Hernández Martín que con su constante apoyo y colaboración me dió los suficientes estímulos para llevarla a buen término.

Al Profesor Dr. D. Joaquín Catalá de Alemany por la orientación de él obtenida.

También, muy especialmente, a mis compañeros y amigos Bernardino Maroto, Antonio Bravo, Gonzalo Juliani y J.A Hernández y a todos aquellos que de una forma u otra hicieron posible la realización de esta Memoria.

Por otra parte, manifiesto mi agradecimiento al Dr. D. Enrique Gonzalez del S°. S. de Higiene y Seguridad en el Trabajo, Madrid.

EMILIANO HERNANDEZ MARTIN, PROFESOR ADJUNTO DE METEOROLOGIA DINAMICA
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE
MADRID,

C E R T I F I C O:

Que la presente Memoria " CARACTERISTICAS FUNDAMENTALES DE
LA CONTAMINACION AMBIENTAL POR EL AEROSOL HIERRO BAJO LA
INFLUENCIA DE PARAMETROS DE LIMPIEZA " ha sido realizada ba
jo mi dirección en el departamento de Física del Aire y Geo
física de la Facultad de Físicas de la Universidad Complu -
tense de Madrid por D. Francisco Valero Rodríguez y que cons
tituye su Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias -
Físicas.

Y para que conste, firmo la presente certificación en
Madrid a veintiseis de Febrero de mil novecientos ochenta.

Emiliano Hernández Martín
1980

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1 Revisión histórica del problema de la contaminación atmosférica	1
1.2 Aerosoles y su relación con la contaminación ambiental	5
1.3 Objeto del trabajo	8
2. PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1 Técnica y dispositivo de muestreo	15
2.1.1 Filtros	18
2.1.2 Dispositivo adoptado	20

	11
2.2 Técnica analítica general	22
2.2.1 Equipo utilizado	24
2.2.2 Método	25
2.3 Patrones	26
2.3.1 Características de las muestras del-	
gadas	28
2.3.1.1 Calibración	32
3. PROCESOS DE ELIMINACION DEL AEROSOL HIERRO EN LA	
ATMOSFERA	38
3.1 Efecto de la precipitación en los niveles -	
de concentración	38
3.1.1 Determinación del umbral de la con -	
centración de hierro.	39
3.1.2 Coeficiente de lavado	41
3.1.3 Evolución semanal	45
3.2 Efecto del módulo de la velocidad del vien-	
to en los niveles de concentración	48
3.2.1 Influencia del módulo de la veloci -	
dad del viento en los niveles de con	
centración	49

4.	FACTORES QUE MODULAN LA CONCENTRACION DE HIERRO EN LA ATMOSFERA	53
4.1	Patrones sinópticos	53
4.2	Indice de consistencia de la dirección del viento	58
4.2.1	Cálculo	59
4.2.2	Aproximación al cálculo del índice de consistencia	62
4.2.2.1	Influencia del $ v $ en el índice de consistencia	63
4.2.2.2	Influencia del porcentaje día rio de calmas en el índice de consistencia	64
4.3	Variación de las concentraciones con los - índices de consistencia	69
4.3.1	Según las diferentes procedencias e índices de consistencia	70
4.3.2	Relación de la concentración con el $ v $ por sectores e índices de consis- tencia	75
4.4	Aspectos meteorológicos asociados a las con- centraciones extremas	77
4.4.1	Modelo de predicción de las concen- traciones máximas	80
4.4.1.1	Cálculo	81

4.5	Estudio de las concentraciones diurnas y nocturnas	86
4.5.1	Interpretación de los resultados	87
5.	CARACTERISTICAS ESPECTRALES	92
5.1	Espectros de potencia	92
5.1.1	Procedimiento de cálculo	95
5.2	Espectros de coherencia y de fase	97
5.2.1	Procedimiento de cálculo	99
5.3	Resultados	100
5.3.1	Del índice de consistencia, módulo de la velocidad del viento y frecuencia diaria de calmas	101
5.3.2	De la concentración y del módulo de la velocidad del viento.	106
5.3.3	Manifestación de la oscilación diaria de la concentración	115
6.	CONCLUSIONES	117
7.	BIBLIOGRAFIA	123

1. INTRODUCCION

1.1 Revisión histórica del problema de la contaminación atmosférica

Uno de los grandes problemas que debe afrontar la sociedad es el de la contaminación atmosférica y el de sus efectos ecológicos.

En los presupuestos estatales de los países más desarrollados grandes sumas son destinadas a paliar y a prevenir los posibles daños de la contaminación atmosférica sobre las plantas, animales y, en especial, sobre la especie humana. El hombre trata, por todos los medios disponibles, de solucionar este grave problema creado por él mismo.

La contaminación del aire es mucho más antigua que el hombre. Existían ya diversas formas naturales de contaminación que todavía son contribuyentes importantes, tales como sustancias alérgicas (polen), polvo, partículas, gases volcánicos y humo.

A pesar de la enorme actualidad del tema, los primeros síntomas de preocupación por la pureza del aire aparecen, si bien en

contadas ocasiones, a partir del siglo XII. Ya en este siglo Maimónides escribió hablando de El Cairo (1): "Primero, se debe atender a la mejora del aire ...". En el mismo siglo, Eleanor de Aquitania, esposa de Enrique II de Inglaterra, mandó trasladar la corte a Nottingham ya que consideraba "inaguantable" el aire de Londres. Dos siglos después, la reina Isabel I, enferma de asma, alérgica al humo del carbón mineral, prohibió quemar carbón en Londres mientras el Parlamento estuviera reunido.

Pero, probablemente, el primer estudio del que se tienen noticias es el informe, (2), que John Evelyn, en 1.661, envió al Parlamento, titulado "Fumifugium", en el que se refería al humo y a la impureza del aire de Londres, junto con algunas soluciones por él propuestas al respecto. En 1.772, el prólogo de la segunda edición relacionaba ya la acción de la contaminación atmosférica con el índice de mortalidad.

A finales del siglo XVIII comenzaba ya a perfilarse lo que más tarde se llamó la "sociedad industrial". Los campesinos iban a las ciudades a admirar el humo que despedían las chimeneas de las grandes factorías, dado que en aquella época el humo se identificaba con la prosperidad económica. Empezaron a formarse núcleos de población alrededor de los focos industriales, que han ido creciendo ininterrumpidamente hasta nuestros días.

Los vertidos de las fábricas, así como otro tipo de desechos, iban degradando paulatinamente la atmósfera, pero el rápido crecimiento de la productividad y el nivel de vida hacían olvidar alegremente el peligro que sobre la humanidad se cernía.

Algunos desastres mostraron la dramática naturaleza de la contaminación atmosférica. En Diciembre de 1.930 una espesa niebla envolvió -

una zona altamente industrializada del Valle del Mosa (Bélgica); 63 - personas murieron y 6.000 padecieron irritaciones faríngeas, accesos de tos e insuficiencias respiratorias. En Octubre de 1.948, una niebla similar cubrió Donora (Pensylvania), donde en cuatro días se registraron 20 muertes y 6.000 casos de tos, dolores de cabeza, irritación de ojos, náuseas y disfunciones nasales. En Poza Rica (México), en 1.950, un escape de anhídrido sulfuroso procedente de una planta de recuperación de azufre del gas natural, produjo la hospitalización de 300 personas, de las cuales murieron 22 por deficiencias respiratorias y de carácter nervioso. En Diciembre de 1.952, Londres sufrió, durante cuatro días, los efectos de una espesísima niebla; se registraron 1.600 muertes más que bajo condiciones normales.

Sucesos de esta índole dieron la alarma y aceleraron el proceso de concienciación acerca de las consecuencias que la contaminación del medio ambiente acarrea y la urgente necesidad de solución al problema. A medida que aumenta en el mundo entero la industrialización y la población urbana, las posibilidades de que se repitan esos desastres serán cada vez más grandes, a menos que se adopten medidas eficaces contra la contaminación del aire.

Actualmente, este proceso acerca de la influencia de la expansión de un área urbana tanto en su localización como en zonas relativamente próximas, se lleva a cabo de una manera más rápida en la villa experimental de Vaudreuil, Francia, (3), creada con objeto de observar la variación de los niveles de contaminación y su relación con variables climatológicas conforme éste núcleo urbano se desarrolla.

En 1.962, la Organización Mundial de la Salud (OMS) inició la ejecución de un programa para combatir la contaminación del medio, tratando de sopesar cuidadosamente las ventajas con los inconvenientes.

La solución extrema de volver al aire puro y a la vida pastoril no es compatible con los imperativos de nuestra época; la de encogerse de hombros y resignarse a las chimeneas humeantes y al aire viciado no lo es con las exigencias de bienestar físico, psíquico y social de los hombres. Con esta intención se está gestionando el establecimiento de normas de pureza del aire susceptibles de aceptación internacional. Se fijarían en esas normas cuatro grados de contaminación, expresada por concentraciones y por tiempos de exposición: 1) el grado máximo de efectos perjudiciales "observados". 2) el grado a que pueden empezar las manifestaciones de irritación de los órganos sensoriales, los efectos perjudiciales sobre la vegetación, la reducción de la visibilidad y otras consecuencias nocivas para el medio. 3) el umbral de alteración de las funciones fisiológicas, con peligro para la salud (enfermedades crónicas) y para la duración de la vida. 4) el grado que puede dar lugar a enfermedades agudas o mortales en los grupos de población susceptibles.

Los efectos catastróficos de los contaminantes atmosféricos se pueden predecir periódicamente; sin embargo, es demasiado complicado hacer predicciones a largo plazo. A menudo, hay que contentarse con obtener alguna analogía con los fenómenos naturales, o en otros casos, con medir cuidadosamente los efectos y acumulación de contaminantes específicos y si éstos sobrepasan ciertos límites, modificarlos.

La vigilancia constante de la contaminación del aire permite adoptar medidas eficaces. Por ello, en las últimas décadas, han proliferado las reuniones de organismos, con el fin de aunar criterios y buscar soluciones conjuntas de cada una de las facetas que el problema presenta, apoyándose en los medios que las ciencias y sus diferentes

ramas ponen a su alcance (4-8).

1.2 Aerosoles y su relación con la contaminación ambiental

De todos los constituyentes traza atmosféricos, los aerosoles, posiblemente sean los que poseen las más complejas características dinámicas. Estas incluyen procesos tales como coagulación, condensación, sedimentación, resuspensión, introducción en la atmósfera procedentes de fuentes primarias o secundarias, advección y dispersión.

Los aerosoles consisten en partículas y gases derivados de fuentes naturales y antropogénicas. Las partículas materiales, líquidas y/o sólidas, se introducen en la atmósfera como partículas finas, partículas materiales primarias, o como el resultado de la conversión de gases en la forma de partículas secundarias. Por efecto de la dinámica de la atmósfera, los diferentes elementos se presentan en partículas que, generalmente, se supone juegan un papel de menor importancia y, además, procesos tales como crecimiento y deposición están gobernados por consideraciones mecánicas.

La composición y formación de las partículas en suspensión han sido objeto de recientes estudios (9-11). Estos demostraron que los aerosoles secundarios, formados en la atmósfera por reacciones entre contaminantes gaseosos primarios, siempre constituyen una fracción importante (12-16) de las partículas en suspensión en una atmósfera contaminada fotoquímicamente, habiendo sido revisados recientemente (17-19) los aspectos que regulan este tipo de procesos.

Ya en el siglo XIX se descubrió que diminutas partículas suspendidas en el aire (aerosoles) producían debilitación de la luz. Las investigaciones, más actuales, demuestran que se originaban a causa de las actividades del hombre. Tal materia está formada por una variedad de compuestos, los cuales incluyen polvo procedente del suelo, hollín, productos orgánicos y sales de sulfatos y nitratos. La composición química de las partículas les permite, a veces, retener cantidades significantes de agua a humedades bastante por debajo del 100%. Las mayores concentraciones de aerosoles y de agua se encuentran en las capas más bajas de la atmósfera; tal vez sea esta la razón por la que se atribuye la disminución de la visibilidad atmosférica al agua absorbida por esta clase de aerosoles, ya que modifican su distribución volumétrica (20) al cambiar las condiciones climáticas de la humedad relativa.

Este último grupo que posee la afinidad de retener agua y cuyo diámetro es menor que $0.1\mu\text{m}$ (núcleos de Aitken) presentan singular importancia debido al posible interés como productores de compuestos que facilitan la formación de núcleos de condensación (21), siendo importante su estudio no solo de cara al problema de la contaminación atmosférica, sino también en relación a la ayuda que puede prestar para el conocimiento, más profundo, de los fenómenos físicos que se desarrollan en la baja atmósfera.

Respecto de los aerosoles naturales, algunos de los cuales son higroscópicos, diremos que varían de tamaños (22) desde aproximadamente radios de $10^{-3}\mu\text{m}$ para los iones pequeños hasta más de $10\mu\text{m}$ para las partículas más grandes (sales y polvo), modificando su contenido en la atmósfera de una forma acusada (23,24) en el espacio y el tiempo adoptando una distribución bimodal (25,26).

Programas tales como "Aerosol Characterization Experiment" - (ACHEX), (27), dieron como resultado que era posible estimar la contribución de las diversas fuentes de aquellos aerosoles identificados en el área estudiada, y que además, en general, la distribución de masa - de las partículas era de forma tal que la materia acumulada por encima de $1 \mu m$ correspondía a la que se originaba en fuentes naturales, de - componente marina o terrestre. Las de diámetro menor de $1 \mu m$ se identificaron procedentes de la producción humana originada por la combus-tión de combustibles, emisiones químicas o reacciones químicas en la atmósfera, y, a su vez, se observó que la contribución de esos compo - nentes variaba de modo significativo con la hora, ofreciendo un máximo de concentración en las primeras horas de la mañana, y otro, menos acu - sado, en las primeras horas de la tarde.

Otra consecuencia de relieve es el efecto sinérgico de determinados contaminantes, efecto, por el cual, la acción independiente de dos contaminantes puede ser de poca importancia en concentraciones am - bientales, pero su acción conjunta es capaz de producir un efecto ma - yor que su suma por separado; tal es el caso del SO_2 , que, no siendo altamente tóxico aisladamente, en atmósferas que lo contienen junto - con partículas, han tenido efectos letales, (Londres y Donora) .

Con objeto de controlar los niveles de concentración tolera - bles, existen unos standards (28-31); sin embargo, la masa media anual de partículas suspendidas en la atmósfera, ocasionalmente, los exce -- den. Como consecuencia de esta alteración, la calidad del aire disminu - ye, y se presentan problemas de salud asociados a la exposición de la población a esos altos niveles (32-34).

Esto ocurre, en gran parte, porque los aerosoles se forman ,

acumulan, en alto porcentaje, en el intervalo submicrónico (35) y, por lo tanto, son capaces de penetrar en las vías respiratorias humanas. Estos hechos dan mayor dimensión a la necesidad de que los niveles y composiciones, de estas partículas en suspensión, sean medidas y que una información cuantitativa de las fuentes y vías de formación se determine, con objeto de permitir la formulación de programas de control efectivos.

En general, una parte importante en cualquier programa de calidad del aire tiene en cuenta la información ofrecida a través del estudio de los aerosoles, que junto con la que aporta la propia meteorología del lugar, suministra la información que relaciona la contribución de las fuentes primarias y secundarias respecto de la masa total en suspensión (36) pudiendo así deducirse la debida a fuentes antropogénicas.

1.3 Objeto del trabajo

Si deseamos describir correctamente el efecto a largo plazo de los contaminantes sobre nuestro medio ambiente, es esencial que se conozca su comportamiento completo. Una vez que los contaminantes son introducidos en la atmósfera en proporciones más o menos fijas, los que están cerca del suelo dependen de la distribución e intensidad de las fuentes, así como, de procesos muy complejos de transporte y dispersión.

Tal vez, el primer paso sea poner a punto un dispositivo de muestreo que nos permita el empleo de una técnica analítica adecuada -

al problema concreto; es por ello, que hayamos considerado lógico destacar en el desarrollo de esta memoria su descripción y características generales.

En nuestro caso, en el estudio que venimos desarrollando durante los últimos seis años, hemos logrado que esta técnica sea rápida, con objeto de evaluar su aplicabilidad en el campo de los aerosoles metálicos atmosféricos, basada en los análisis por fluorescencia de rayos X y de absorción atómica, que nos permite las determinaciones multielementales específicas tras un previo filtrado de aire.

La importancia de un método analítico multielemental, el cual incluya los elementos de origen antropogénico más los de procedencia natural, es evidente si la tenemos en cuenta cuando la concentración de alguno de estos elementos sobrepasa ciertos valores críticos. Si este fuera el caso, sería necesario efectuar, en primer lugar, un análisis de identificación de aerosoles en las capas bajas de la atmósfera, con lo que se advertiría la presencia de contaminantes fijos, es decir, que se presentan diariamente.

Después de esta primera etapa, se realizaría una determinación cuantitativa de dichos elementos, que en nuestro caso, lo centraremos en la caracterización del aerosol hierro, que pensamos presenta esta doble composición, una natural y otra antropogénica en sus diferentes vertientes.

Las cantidades por encima de los valores de fondo indicarán la presencia de fuentes del aerosol Fe. De la misma manera será básico tratar aquellos procesos que podamos identificar como sumideros, en los que aunque sea de una forma eventual, son retirados los contaminantes de la atmósfera.

Serán tratados, como tales, la precipitación, a partir de la

cual se obtendrá un coeficiente de lavado que nos dará idea de la capacidad de aquella en limpiar la atmósfera, y el viento, de cuyo módulo de la velocidad se estimará un coeficiente dispersor de la materia en suspensión.

Existen otro tipo de procesos, que en determinadas condiciones pueden producir, alternadamente, un efecto de limpieza y acumulación.

En este último grupo estarán incluidos los modelos o patrones sinópticos, cuya influencia en los niveles de concentración fija unos límites de variación de ésta.

También es importante, desde este punto de vista, unas estimas precisas de la procedencia de los flujos de aire, tanto por las propiedades climáticas que establecen sobre estos, como por la información que aportan acerca de la ubicación de fuentes. Con esta idea, se han definido unos índices de consistencia de la dirección del viento en función de la amplitud o variabilidad máxima del origen de estos flujos.

Las concentraciones extremas, así mismo, son capaces de identificar determinados aspectos meteorológicos inherentes a estos procesos de dilución y acumulación del contaminante en la atmósfera.

Puesto que las fluctuaciones de las concentraciones máximas dependen de su tiempo de integración, se creyó conveniente establecer un modelo de predicción de dichas concentraciones máximas en función de esta variable, lo que nos proporcionará la predicción en un tiempo similar a su magnitud, y de la concentración media del período en que nos encontremos, que reducirá el sesgo de la estima.

Otra forma de reflejar estos procesos de limpieza y acumulación alternada del contaminante, se manifiesta, si tratamos de evaluar

la influencia que determina un parámetro dispersor sobre las concentraciones caracterizadas por los períodos de muestreo coincidentes con los diurnos ó de emisiones y los nocturnos ó libre de éstas.

Las relaciones de los contaminantes en la atmósfera se demuestran muy a menudo calculando el coeficiente de correlación entre dos variables, por ejemplo, las concentraciones y algún parámetro meteorológico, de manera tal que, si la correlación es alta se puede utilizar para predecir la concentración. Ya que cada serie temporal se puede considerar como la suma de las oscilaciones de todos los períodos o frecuencias, tendremos como objeto final de esta memoria, el examen del valor del análisis espectral, como ayuda en la interpretación y relación entre las diversas variables a través de la información ofrecida por los perfiles de los espectros en lo que concierne a los procesos físicos que representan.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Conocida es la complejidad que presenta la identificación de cada uno de los componentes que forman la atmósfera contaminada. Para su simplificación, generalmente, es necesario la detección de cada tipo de contaminante por separado y someterlo a un estudio completo --atendiendo a sus propiedades físicas y químicas, cualitativa y cuantitativamente.

Uno de los componentes es el grupo formado por las partículas materiales y, por ende, de los aerosoles, ya que se supone (37) a la atmósfera como un aerosol, puesto que siempre contiene partículas. Como el intervalo de tamaño y peso que ocupan en la atmósfera es muy amplio, los modelos más frecuentes adoptados para estudiar los aerosoles se reducen a los que lo hacen respecto a los mecanismos de formación, origen y aspecto físico en que se presentan.

Así, por ejemplo, Butcher y Charlson (38) lo afrontan conside

rando los procesos de formación ó procesos fuente, tales como pulverización, impacto, condensación, coagulación, nucleación y reacciones de las partículas; y los procesos de sumidero ó de destrucción, y es en este tipo de mecanismos en los que se basan para la detección y captura de las partículas. Estos procesos los reducen a tres grupos: sedimentación, especialmente para las grandes partículas; impacto, en los que las partículas atmosféricas más grandes inmersas en un flujo de aire -- que pasa alrededor de un objeto con la suficiente curvatura, por la propia inercia de aquéllas, sufren colisiones sobre éste; y, por procesos de lluvia, que pueden depositar partículas procedentes de la atmósfera y dependen de la incidencia de la precipitación, tanto de lluvia propia mente dicha como de nieve.

Madeline y Renoux (39), admiten, como de hecho ocurre, que la atmósfera está contaminada como resultado de una contaminación natural, y de otra humana, en sus dos vertientes (directa e indirecta). Basados en estos dos orígenes, dan una idea de los procesos de formación en función de las cantidades emitidas a la atmósfera. La formación de las partículas, que está de acuerdo con la explicación dada por otros autores (40,41), depende a su vez, de los tiempos de vida que las partículas más pequeñas presenten, tiempos que varían de algunos minutos, para atmósferas muy contaminadas, hasta de algunos días, para las que están junto al suelo. Para nuestras latitudes, lo estiman del orden de una semana aproximadamente.

Coinciden en que la parte fundamental en la formación de los aerosoles es la debida a los productos secundarios en la fase gaseosa, bajo la acción de tres mecanismos principales, que son:

- Oxidación fotoquímica.

- Oxidación catalítica en presencia de partículas pesadas.
- Reacción en presencia de gotitas de agua, NH_3 y SO_2 .

Las partículas así formadas suelen ser de diámetros menores -- que $0.1 \mu\text{m}$, presentando, todavía hoy día, gran dificultad para su captura.

Globalmente distinguen tres categorías de distribuciones granulométricas en la troposfera: el "nivel de fondo", la "distribución oceánica" y la "continental".

Aprecian de esta manera, que el aerosol atmosférico se extiende sobre un intervalo que comprende cinco órdenes de magnitud en tamaños, lo que conduce a su mal conocimiento, sobre todo para las pequeñas dimensiones debido al problema que presentan para su detección y captura, no siendo así, afortunadamente, para las partículas mayores.

Para ellos, la existencia del aerosol atmosférico resulta de un proceso dinámico de interacciones por colisión y coagulación, pudiendo desaparecer por difusión y colisión sobre las superficies, ó por sedimentación bajo la acción de la gravedad.

Basados en estos mecanismos, y también en sus distribuciones granulométricas, emplean un dispositivo denominado "captador proporcional omnidireccional", con el cual para una nube partículas puede determinar la distribución granulométrica y la concentración, ya sea numérica ó ponderal con un dispositivo de análisis cuantitativo adecuado (42-45).

Por último, y un tanto al margen de lo expuesto hasta aquí, -- existe otra forma distinta de estudiar la contaminación, consistente -- fundamentalmente en muestrear la fuente, caracterizada como contaminadora a priori, y relacionarla con los niveles no urbanos, estableciendo, así, una red de vigilancia de la calidad del aire que contendría las es

taciones encargadas de informar de los niveles más altos. Algunas de estas estaciones pueden reunir más de uno de estos criterios. En este grupo estarían incluidas aquellas medidas que no exigen manipulación de la muestra, es decir, las denominadas medidas remotas (46-48). Estos sistemas aunque consiguen objetivos más completos, utilizan instrumentación más compleja, exigiendo una organización al margen de la estrictamente científica con el consiguiente aumento de laboriosidad del proceso.

Por todo lo expuesto, dos serán los requisitos que deba poseer un dispositivo ideal de muestreo:

Por una parte, se debe conservar la estructura de la muestra, es decir, sus propiedades físicas y químicas.

Por otra, debe conseguir una cantidad mínima de peso en partículas procedentes de la masa de aire filtrada de la atmósfera, para su posterior análisis.

2.1 Técnica y dispositivo de muestreo

La adopción de un sistema de muestreo ha de estar relacionada con la técnica analítica empleada y a la inversa (49), con objeto de que la cantidad de muestra ofrezca la suficiente precisión. De aquí, -- que el tiempo de duración sea un factor limitante, pues es claro que en una atmósfera contaminada tendrá que serlo menor que en la que no lo esté, para un nivel de precisión analítica establecido.

Cuando se trata de muestrear partículas en suspensión en la

atmósfera los componentes fundamentales que forman el dispositivo son:

- una bomba aspirante.
- mecanismo de recogida de muestra
- medido de flujo

De entre las diferentes técnicas empleadas para recoger la muestra:

- la gravimétrica, para partículas sedimentables
- la de precipitación (electrostática o térmica), ambas para partículas radioactivas.
- la de filtración

es ésta última la utilizada para recoger partículas metálicas, y la que mejor se adapta en nuestro caso. Esta técnica permite extraer las partículas suspendidas del aire mediante un conjunto aspirante, generalmente una bomba de vacío, depositándolas sobre un filtro poroso. El conjunto debe estar resguardado con objeto de impedir la deposición de las partículas sedimentables. El caudal filtrado debe ser constante para cortos intervalos de tiempo, lo cual suele comprobarse esporádicamente mediante calibrados standards, con objeto de evitar errores en el volumen muestreado.

Las concentraciones de la masa total depositada se obtendrán por pesadas, antes y después del muestreo, y relacionando esta cantidad con el flujo de aire medido durante dicho intervalo. La unidad en que se suele expresar para muestreos atmosféricos es el $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Probablemente los dos factores ya mencionados, duración de muestreo y valor absoluto de la muestra, de cara a obtener una que sea medible analíticamente, sean los más importantes. Para el muestreo de partículas existe un amplio intervalo entre sus límites permisibles. Parece

razonable suponer que el mayor valor de éste recogerá más muestra en un tiempo dado. Es importante tener en cuenta que el flujo máximo, - no es, a veces, el óptimo; un flujo de aire demasiado rápido a tra - vés del filtro puede causarle la rotura. Los flujos óptimos (50), de - pendiendo del contaminante, son indicados en la Tabla 2.1 .

Muestreador	Valor óptimo de flujo	
	pcm	m ³ /24h
<u>Gases y vapores:</u>		
Impinger Midget	0.05-0.10	2-4
" Standard	0.5-1.0	20-40
<u>Partículas:</u>		
Filtro membrana	0.5-4.5	20-180
" alto-vol.	40-60	1600-2400

pcm = pies cúbicos por minuto

Tabla 2.1: Valores óptimos de flujo para distintos tipos de muestreadores.

Con vista a lograr la mayor eficiencia de captación, que - nos proporcionará un valor más representativo de la concentración, - se desprende la importancia que tiene el filtro en un dispositivo de muestreo, razón por la cual a continuación explicamos las caracterís - ticas más sobresalientes de los diferentes tipos existentes.

2.1.1 Filtros

A la hora de aplicar una técnica de captura eficaz, surgen diversidad de situaciones, estando la elección del filtro influenciada, para cada caso concreto, por la sensibilidad del método analítico. En general, los parámetros que deciden un proceso de filtración de -- aire (51) son la eficiencia de recolección de las partículas y la resistencia que opone el filtro al flujo. Estos parámetros dependen, a su vez, de las propiedades o naturaleza química del filtro, del polvo atmosférico depositado y del fluido portador de éste.

Las teorías de la eficiencia de los filtros han sido desarrolladas por diversos autores (52-59). Las conclusiones comunes son que está gobernada por: a) el número de Stokes, b) la velocidad del -- flujo, de forma tal que los de muy alta velocidad la hacen disminuir, y c) el tamaño de las partículas; a este respecto es Spurny (60) el -- que observa que dicha eficiencia de captura es una función del tamaño de la partícula con un mínimo muy acusado para las comprendidas entre $0.01 < r < 0.1 \mu\text{m}$, aumentando a partir de ambos extremos de este intervalo muy rápidamente y de forma prácticamente simétrica. Además, las -- partículas muy pequeñas presentan movimiento browniano suficiente para difundirse sobre el filtro distancias submicrométricas con unos tiempos de residencia típicos; este efecto es importante en los de fibra -- de membrana y se acentúa con pequeños valores de flujo. Si además, una partícula tiene carga eléctrica opuesta a la carga media del filtro, -- se originarán fuerzas atractivas que la harán aumentar. Todas estas razones nos han inducido a elaborar un resumen con las características -- básicas de los diferentes tipos:

Filtros de papel

- Requieren valores bajos de flujo y su aplicación está recomendada cuando se necesita determinar el contenido de partículas
- Poseen bajo contenido de iones metálicos
- La caída de presión es alta, restringiéndose su uso a atmósferas altamente contaminadas

Estos filtros, aunque su contenido en cenizas es pequeño, - lo que es una ventaja para ciertos análisis químicos, son relativamente ineficaces en un amplio intervalo de tamaños de las partículas y, además, presentan dificultades para análisis por métodos ópticos.

Filtros de membrana

- Están formados por ésteres de celulosa en una malla formada por diminutos poros cónicos de 1 a 2 micras que atrapan en las paredes interiores las partículas procedentes de un bajo volumen de aire filtrado, siendo éstas, por tanto, visibles microscópicamente
- Su eficiencia es mayor del 99% para aerosoles submicrónicos, con un límite inferior en $0.2 \mu\text{m}$
- Aunque los flujos permitidos son más altos que los de papel, no obstante, están limitados entre unos 400 y $800 \text{ m}^3/24\text{h}$

Este tipo de filtros están hechos para muchos tamaños de poro y sus eficiencias son, normalmente, mayores que las de papel. La mayoría no absorben agua.

Filtros de fibra inorgánica

- Se emplean cuando se necesitan altos valores de flujo, entre unos 800 y 2400 m³/24h para recoger gran cantidad de mues - tra, a costa de una pérdida de eficiencia, pudiendo proporcionar hasta 1 gr. de depósito en un tiempo relativamente - corto (24h)
- Son los más indicados para recoger aerosoles orgánicos, por no contener ninguna capa orgánica
- Debido a su contenido de iones metálicos, necesitan una de - terminación precisa de éstos en estudios de esta clase de - partículas
- Presentan alto nivel de impurezas (61), por lo que se deben evitar en muestras de aire. Son, sin embargo, de muy alta - eficiencia y se pueden utilizar en altas temperaturas

2.1.2 Dispositivo adoptado

Las detalladas recomendaciones sobre los métodos de muestreo de las partículas en suspensión en la atmósfera, nos han llevado a inclinarnos por un dispositivo (Figura 2.1.2) cuyos componentes fundamen - tales ya han sido citados en el apartado 2.1, y cuyas características de funcionamiento más importantes son:

- Bomba de vacío de 1,5 HP, con un caudal teórico, sin carga, de 30 m³/h

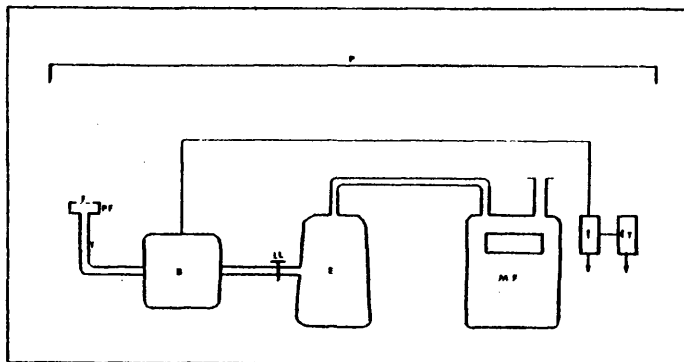


Figura 2.1. Sistema experimental de muestreo: F= Filtro, T= tubería coaxial de goma, B= Bomba aspirante de vacío, LL= llave de paso del aire, E= Aparato de expansión, MF= Medidor de flujo, P= Protector del sistema de la precipitación, I= Interruptor de corriente y IT= Interruptor temporal.

- Para este trabajo se han escogido los filtros de membrana, por las siguientes razones: 1) Baja concentración de elementos contaminantes en el material del filtro. 2) Fiabilidad para un método tal como la espectrometría de rayos X. 3) -- Por poseer tamaños efectivos de poro pequeños. Las características del filtro usado fueron: Sartorius SM13 de nitrato de celulosa, de 47 mm. de diámetro y 0.6 μm de tamaño de poro. Su temperatura de inflacción es de 200°C, por lo que desde este punto de vista su aplicación es idónea, ya que los análisis por fluorescencia de rayos X a los que están sometidos nunca llegan a alcanzarla.

Todo el conjunto fue instalado en una terraza de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, a unos 18 metros de altura sobre el nivel del suelo.

El dispositivo, en régimen normal de funcionamiento, aspira un caudal diario comprendido entre los 60 y 80 m³, valores, que están situados aproximadamente, Tabla 2.1, página 20, en la zona central del intervalo de flujos óptimos para partículas mediante una toma de muestra que utiliza filtro de membrana, con lo que podemos asegurar un alto índice de eficiencia del sistema.

2.2 Técnica analítica general

Aunque la espectroscopia, relativamente, es una antigua rama de la ciencia, comparada con otras técnicas usadas en el estudio de la estructura de la materia, solamente desde la mitad de la década de los 50 ha sido utilizada rutinariamente para análisis químicos elementales. Los problemas que presenta el conocimiento de la cantidad total de partículas, así como su composición química, exige el empleo de una técnica de análisis multielemental que, a su vez, nos permita revelar e identificar las fuentes contaminadoras por partículas, debiendo ser una técnica rápida.

Las convencionales, como la gravimétrica, colorimétrica, o incluso aún la espectrofotometría de absorción atómica, proporcionan la sensibilidad requerida para la detección de la mayoría de los elementos metálicos contaminantes, pero consumen mucho tiempo. Por otra parte, la

muestra original debe ser disuelta y no se puede conservar para posterior experimentación. Todos estos hechos, son inconvenientes que a la hora de elección de una técnica, la limitan.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es un método de análisis extremadamente eficaz donde surja la necesidad de una determinación rápida, cualitativa y cuantitativamente, de los elementos presentes en una muestra material. Posee gran versatilidad, siendo capaz de determinar casi todos los elementos de la tabla periódica, desde el flúor hasta el uranio, con gran exactitud (del orden de fracciones de ppm), influyendo todas estas razones de una manera decisiva para que esté ampliamente extendida (62-64). Además, la naturaleza no destructiva es importante de cara a la corrección de errores sistemáticos a largo plazo (65).

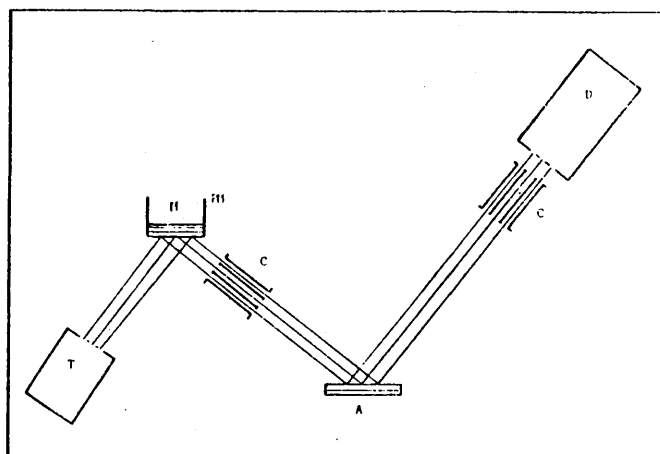


Figura 2.2 Esquema instrumental de fluorescencia de rayos X: T: Tubo de rayos X, II: Porta muestras, III: Muestra, C: Colimador, A: Cristal analizador, D: Detector.

Esta técnica se basa en el hecho, Figura 2.2, de que, cuando un haz de rayos X es dirigido a la superficie de la muestra, ésta emite radiación secundaria ó de fluorescencia, la cual incluye las longitudes de onda características de cada elemento. La radiación secundaria es convertida por un colimador en un haz paralelo y dirigida a un cristal analizador para la longitud de onda de interés analítico, siendo ésta, a su vez, reflejada a un detector (en nuestro equipo montado en un goniómetro de alta precisión) que convierte las señales de entrada en series de pulsos eléctricos que son procesados electrónicamente y enviados a un registrador continuo con objeto de obtener resultados cualitativos, o hacia una lectora digital para determinaciones cuantitativas.

De esta manera, los elementos en la muestra se pueden identificar, ya que la longitud de onda es una función de la posición angular del cristal. Por otra parte, es posible determinar la cantidad de cada uno, porque la intensidad de la radiación, generalmente, es proporcional a la concentración del elemento correspondiente.

2.2.1 Equipo utilizado

El sistema analítico adoptado ha sido un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PHILIPS semiautomático, modelo PW1410, de gran estabilidad. Los componentes de este equipo son:

- Generador de 3 KW
- Espectrómetro con tubos de W, Mo y Cr

- Goniómetro
- Dispositivo de medida

Sus condiciones de funcionamiento, en los análisis cuantitativos, han sido las siguientes:

- Tubo de rayos X: wolframio
- Alimentación: 40 Kv y 30 mA
- Sistema de colimación: grueso de 550 μ m
- Cristal analizador: LiF (200)
- Sistema de detección: en tandem, compuesto por
 - * Contador de flujo, relleno, continuamente, por una mezcla de argón-metano; con intervalo de barrido 2 θ : 0 - 148°
 - * Detector de centelleo, de cristal de INa; con intervalo de barrido 2 θ : 0 - 116°, a 1000 V

El objeto de haber empleado este montaje del sistema de detección es doble. Por una lado, el valor de las cuentas, combinado, reduce el tiempo óptimo de medida, y por otro, no exige ninguna corrección del conteo por debajo de las 10^5 cuentas por segundo.

2.2.2 Método

Los filtros con la materia depositada, los cuales son conservados en cajas de humedad constante, se extraen de éstas para some-

terlos a un análisis cuantitativo del elemento Fe bajo estudio. En un proceso de este tipo hay que situar el establecimiento óptimo de los parámetros mencionados en el apartado anterior. Con vistas a no cometer errores en la medición de la intensidad hay que hacer una selección exacta del pico del elemento.

También, y con la idea de disminuir el error originado por las irregularidades de la superficie de la muestra, utilizamos el spinner, el cual nos permite una rotación completa a unas 60 rpm, para cualquier período de medida. Esto nos proporciona alta precisión con tiempos de análisis pequeños.

De esta manera, las muestras son sometidas a la radiación producida por el tubo de W y las intensidades en el pico de referencia, expresadas en cuentas, acumuladas en períodos de conteo de 10 segundos por el contador digital, son relacionados con unos standards ó patrones, que describiremos en el apartado siguiente, proporcionándonos las concentraciones elementales.

Por último, y con la idea de apreciar si la matriz elemental se conserva en el tiempo, efectuamos una serie de análisis cualitativos, periódicamente, identificando cada pico, siendo capaces, de esta forma, de deducir si algún nuevo elemento se presenta en nuestra baja atmósfera, y en caso afirmativo, indicar si lo hace en una proporción más ó menos fija.

2.3 Patrones

Los métodos preferidos de análisis elementales de partículas en el aire son aquéllos que no necesitan disolución de la muestra, ni ningún otro tipo de preparación. Estos métodos son casi siempre instrumentales y no absolutos. El objeto de los standards de calibración es relacionar la señal instrumental respecto de la masa ó concentración del elemento en la muestra, así como, asegurar la calidad de los métodos analíticos.

Para satisfacer alguna de estas exigencias, en los análisis por fluorescencia de rayos X, de las partículas atmosféricas, se emplean los siguientes tipos de patrones:

- a) Homogéneos, que contienen soluciones standards, de uno o más elementos, depositadas sobre un filtro.
- b) Depósitos de partículas sobre el filtro, a partir de:
 - Minerales simples o de materiales de referencia standard (MRS).
 - Matrices multielementales de limaduras.

Los del tipo b) contienen cantidades conocidas de polvo y del tamaño de las partículas, que depositadas uniformemente sobre un área conocida del substrato del filtro, se mantienen adheridas a éste por materia fijativa transparente a los rayos X. Los substratos preferidos son los de membrana de 47 ó 37 mm de diámetro.

Los métodos de preparación por evaporación de soluciones acuosas sobre filtros de papel, presentan (66) reproductibilidad muy pobre debido a efectos cromatográficos.

Los standards de partículas no son fáciles de preparar con la suficiente variación de elementos y de concentraciones para servir de patrones de calibración primarios lo cual se ha puesto de manifiesto en un estudio comparativo (67) de diferentes standards que se obtenían de partículas procedentes de rocas de referencia. En él, se observó que un factor determinante en la anomalía de los resultados, era que la distribución por tamaños de las partículas era más gruesa que las típicas en contaminación atmosférica. Son diferentes los autores que describen su obtención (68-72) atendiendo al método de deposición: sedimentación, filtración de una suspensión líquida o de aire.

Respecto de los sintéticos, y debido a que su preparación puede realizarse por medio de materiales puros usando métodos absolutos, gravimétricos o volumétricos, hay que resaltar que sus propiedades específicas pueden controlarse para calibrar el instrumento. Evidentemente, esto, como su preparación son ventajas que los hacen utilizables en la calibración y en la resolución de determinadas interferencias cuando se desea funcionar en un amplio intervalo de concentraciones, pero presentan diferentes composiciones, tanto en tamaño como en contenido de las partículas, en relación con las muestras reales de la atmósfera.

2.3.1 Características de las muestras delgadas

En los últimos años ha existido un rápido aumento en el uso

de esta técnica para análisis multielementales de muestras delgadas. -
Cualquier sustancia que pueda ser analizada en forma de materia dep--
sitada sobre el filtro cae dentro de esta categoría.

Las principales ventajas de esta clase de muestras son - -
(73-74):

- Respuesta lineal del instrumento respecto de la masa elemental por unidad de área.
- Los efectos de matriz no existen o son mínimos.
- Simples correcciones de los efectos del tamaño de las partículas, cuando éstas sean necesarias.
- Aumento de la relación pico - fondo, es muy importante de -
cara a lograr buena sensibilidad analítica, respecto a las
muestras de espesor infinito.

La premisa básica es que los análisis multielementales de -
muestras delgadas, o que casi lo sean, son factibles de llevar a cabo
utilizando procedimientos basados en el modelo de muestra delgada, junto
con factores de corrección, generalmente empíricos, para eliminar -
los errores originados por desviaciones de la muestra incógnita ó de -
los patrones reales, del modelo ideal.

Se define una muestra delgada (75-76) como aquélla que tiene
un valor de $(\mu_1 + \mu_2) \cdot m$, tal que el error fraccional en la medida
de la intensidad de fluorescencia es menor que un determinado valor,
por ejemplo, 0.05 siendo μ_1 y μ_2 los coeficientes de absorción másicos
totales de la muestra (sumados para todos los elementos) ligados a las
energías de la fuente y característica de rayos X, respectivamente, expresados
en cm^2/gr , y m la masa de la muestra por unidad de área, en -

gr/cm².

No existe ninguna línea de división profunda que distinga - ambos conceptos, pero sí, no obstante, un criterio eficaz según el - cual, una muestra delgada está definida (77) como aquella que tiene - una masa total, m, por unidad de área, tal que

$$m < \frac{0.1}{\bar{\mu}}$$

donde el coeficiente de absorción másico efectivo medio es

$$\bar{\mu} = \mu_1 \operatorname{cosec} \theta_1 + \mu_2 \operatorname{cosec} \theta_2, \text{ en cm}^2/\text{gr}$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de incidencia y emergencia, correspon - dientes a las radiaciones ligadas a μ_1 y μ_2 , respectivamente.

La desviación de una respuesta lineal debido a la propia ab sorción es, aproximadamente, 0.5 $\bar{\mu}$ m. El espesor crítico, por tanto, - no está definido, pero, sin embargo, es una buena orientación para sa ber el de la muestra.

En este tipo de muestras a veces, se precisa hacer alguna corrección si la naturaleza de la materia depositada sobre el filtro no es de las mismas características que las de los patrones de referen - cia. Estas son debidas a:

- 1) Los efectos del tamaño de las partículas.

Son causados por una significativa absorción ó refuerzo de la radiación característica. Los efectos de las muestras gruesas son pro

ducidos por la absorción integral de los rayos X en todas las capas de partículas y muy complicados; no obstante, si la muestra obedece al -- criterio de muestra delgada, los efectos son simples y tratables. Ya -- que los efectos entre las partículas son despreciables, debido a que -- la concentración en volumen es muy pequeña, el factor corrector solo -- dependerá (78) del tamaño de las partículas irradiadas por fluorescencia, permitiéndonos establecer un factor muy simple:

$$P_i = \frac{1 - e^{-\mu' d}}{\mu' d}$$

donde μ' , en cm^{-1} , es la suma de los coeficientes de absorción lineal para los rayos X de incidencia y característicos y d , en cm, es el tamaño de las partículas.

2) Los efectos de matriz.

Se pueden valorar por medio del criterio de muestra delgada. En caso de existencia, habría que establecer unos factores de corrección para una serie de patrones que cubrieran el intervalo de concentraciones de interés.

El aumento de intensidad de fluorescencia que experimentan esta clase de muestras respecto de las gruesas, viene expresado, según Rhodes et al. (79), por el factor:

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)$$

que generalmente es del orden de 4, lo que se traduce en el correspondiente aumento de sensibilidad.

2.3.1.1 Calibración

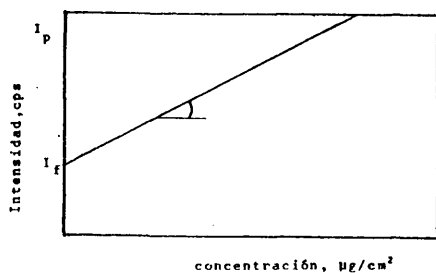
Puesto que en muestras delgadas, la intensidad de los rayos X característicos es una función lineal de la concentración del elemento emisor en un amplio intervalo de concentraciones, hemos utilizado un factor de calibración simple para dicho elemento. Fue calculado a partir de patrones multielementales con concentraciones conocidas de los principales elementos, similares a las muestras reales de las partículas recogidas del aire. Cada patrón o standard se obtuvo por medio de un dispositivo que diseñamos a tal objeto (80), el cual consistía de, a grandes rasgos, tres bombas de vacío funcionando simultáneamente, que aspiraban aproximadamente el mismo caudal por lo que nos proporcionaban tres muestras de las mismas características físicas y químicas, con masas depositadas sobre el filtro también aproximadamente iguales. Todas estas muestras se analizaron por ERX, con lo cual cada una de las concentraciones elementales era función lineal de la intensidad o impulsos contabilizados por el detector en la unidad de tiempo, considerando 10 seg. como tiempo de conteo adecuado.

Posteriormente, una de cada tres muestras fue analizada por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, dándonos la masa elemental depositada sobre el filtro. Con esta masa o concentración (si la dividimos por los m^3 de aire que pasó a través del filtro durante el tiempo de muestreo) se pudo calibrar para cada nivel de concentración conseguido. Así se determinó la consiguiente recta de calibración, y sus errores, fueron minimizados por el método de los mínimos cuadrados.

Ya que la calidad de los resultados analíticos depende de su exactitud, y puesto que ésta es, a su vez, función de la sensibilidad reflejada por la recta de calibrado y de su límite más bajo de detección(sobre todo en bajas concentraciones), hemos tratado de mejorar este punto, modificando el soporte portamuestras del espectrómetro, que suele ser fuente de este tipo de errores a causa de las impurezas de que consta la aleación con que está fabricado, haciendo unos de cloruro de polivinilo, CPV, los cuales no presentaban impurezas de esta clase.

Al representar la intensidad ó valor de las cuentas del pico del elemento en el espectro, I_p , Gráfica 2.3.1, en función de su concentración, c , la pendiente(sensibilidad), a , de la línea de calibración será igual a:

$$\frac{I_p - I_f}{c}, \text{ donde } I_f \text{ es el valor del conteaje del fondo.}$$



Gráfica 2.3.1 Recta típica de calibración

Se define una señal sinificamente diferente del fondo si es mayor que éste en

$$k \cdot \sigma I_f$$

Si tomamos $k=2$, quiere decir que cuando medimos una intensidad $I_p > I_f + 2\sigma_f$, existe un 95% de probabilidad de que ésta sea verdaderamente una señal característica y no tan solo una fluctuación del fondo.

La intensidad neta es, por tanto, $2\sigma_f$ y el más bajo límite de detección será:

$$LD = \frac{2\sigma_f}{a}$$

Según este test, se define (81) el LD como la concentración que da una señal I_p correspondiente a dos desviaciones standard del valor de fondo, donde

$$\sigma_f = \left(\frac{I_f}{t_f} \right)^{1/2}$$

siendo t el tiempo de conteaje del fondo e igual a la mitad del tiempo total del análisis elemental. "Como se necesitan dos medidas, en el pico y en el fondo, habrá que multiplicar por $\sqrt{2}$, con lo que $2\sqrt{2} \approx 3$; y tendremos que

$$LD = \frac{3}{a} \left(\frac{I_f}{t_f} \right)^{1/2}$$

en la que se dividió por a , para convertir la desviación en cuentas por segundo, en concentración.

De esta manera, si fijamos el tiempo de análisis, el LD será

un mínimo cuando

$$S = \frac{a}{\sqrt{I_f}}$$

sea un máximo, con lo que podremos comparar los resultados obtenidos para los portamuestras del espectrómetro y los de CPV. Con esta idea hemos tomado 7 filtros patrón cuyas concentraciones de hierro fueron determinadas por absorción atómica. En la siguiente tabla exponemos las intensidades netas, indicadas por las diferencias entre las lecturas en el pico y el fondo en cuentas por segundo, y, la masa anteriormente citada, en μg .

$I_{N,se}$	$I_{N,cpv}$	M	Filtro
5001	654	1.4	Blanco
7141	4499	14.9	1
6558	3762	9.9	2
7665	5286	16.9	3
9838	8610	31.3	4
9704	8836	32.7	5
11647	11102	44.8	6

Posteriormente realizamos los siguientes ajustes

$$I_{N,se} = 4953 + 151 \cdot M \quad \text{con } r=0.998$$

$$I_{N,cpv} = 986 + 236 \cdot M \quad " \quad r=0.993$$

que les correspondían unas sensibilidades

$$S_{se} = 2.1$$

$$S_{cpv} = 7.5$$

con lo que se consigue afirmar que las variables instrumentales, y en consecuencia el límite de detección, se han optimizado al emplear los portamuestras de CPV en las determinaciones cuantitativas de Fe.

Por último, se procedió a calibrar, una vez calculadas las intensidades netas, es decir, una vez restado el blanco, mediante aplicación del método de los mínimos cuadrados; puesto que el intervalo de concentraciones era muy amplio, se desdobló en las dos rectas:

$$M = 0.00427 \cdot I_N - 1.853, \quad n = 17, \quad r = 0.968, \quad \text{para } I_N \geq 8436 \text{ cps}$$

$$M = 0.01023 \cdot I_N - 52.124, \quad n = 14, \quad r = 0.966, \quad \text{" } I_N < 8436 \text{ "}$$

El límite más bajo de detección se calcula en la primera de estas ecuaciones, y vale, $LD = 0.1 \mu g$, que está muy por debajo de los valores medios recogidos diariamente (del orden de 50 a 60 μg). Según esto, la sensibilidad del método es más que suficiente para la determinación del elemento hierro en las partículas del aire.

A continuación indicamos, por medio de la Figura 2.3.1, los límites de exactitud, expresados por las diferencias relativas en tan-

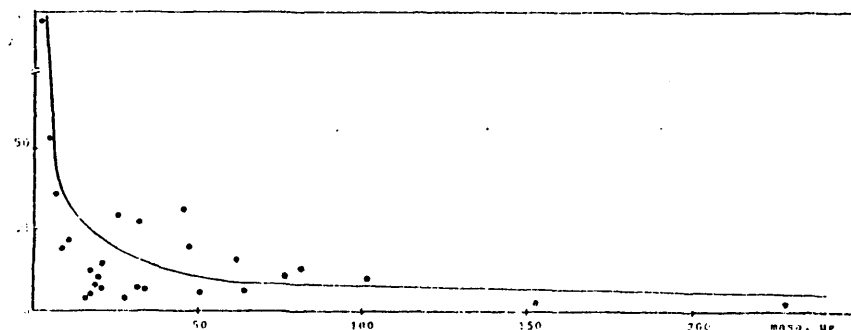


Figura 2.3.1. Curva de distribución de errores de los patrones y en abstracción la masa, expresada en μg , del depósito sobre el filtro en abstracción, los errores expresados en %.

to por ciento, en función de la masa depositada sobre el filtro. En ordenadas estarán aquéllos (ε%) y en abscisas las masas en μg, evaluadas ambas variables según la media de cuatro medidas efectuadas indepen - dientemente en cada muestra.

Ante todo, se puede apreciar que las mayores discrepancias, entre los valores cosiderados como reales y los calculados, aparecen - con las más pequeñas cantidades de Fe, mientras que cuando éstas son - más elevadas, la curva interpolada tiende asintóticamente a un valor - finito de ε. Esto significa que el método está caracterizado en parte por errores relativos constantes, y en parte, por errores absolutos -- constantes.

La curva interpolada es, en efecto, la hipérbola de mínimos cuadrados

$$\epsilon\% = \frac{303.13}{M} + 3.10$$

que separa las componentes debidas a cada uno de los tipos de error. - En efecto, se tiene una contribución de aproximadamente el 3% indepen - dientemente de la cantidad de Fe presente en la muestra, más una con - tribución que varía de 1.5%, para 200 μg, a 20%, para 15 μg de Fe, y que para el valor medio de la masa de Fe diaria recogida durante el perfo - do total en estudio (50 a 60 μg) sería de un 5 a 6%, aumentando bastan - te rapidamente a medida que la cantidad en la muestra va disminuyendo.

El coeficiente de correlación para esa ecuación es:

$$r = 0.941$$

que apoyado por un conjunto de 27 datos experimentales demuestra la va - lidez de la interpolación hiperbólica elegida.

3. PROCESOS DE ELIMINACION DEL AEROSOL HIERRO EN LA ATMOSFERA

3.1 Efecto de la precipitación en los niveles de concentración

El hecho de que gran parte de las partículas contaminantes, en suspensión en el aire, sean retiradas y depositadas con la precipitación en la superficie terrestre, patentiza el papel que la meteorología juega en los temas de la contaminación atmosférica.

El aire contaminado por aerosoles puede interaccionar con la precipitación de dos formas fundamentales: por un proceso de captura de las partículas contaminantes dentro de la nube (rainout, en terminología anglosajona) y el que se refiere a la captura debajo de las nubes (washout), que dan lugar al retiro de materia del aire por deposición húmeda. Estos importantes procesos fisico-químicos son bastante complicados y en la casi práctica totalidad de los casos dependen de una detallada información que no se suele poseer. A la vez, su concentración depende de otra serie de factores meteorológicos, alguno de los cuales (p. ej. el grado de inestabilidad de la atmósfera) afectarán

a la precipitación y acentuarán la complejidad de la dependencia.

El primer paso, que en general supone una gran simplificación del problema, consiste en admitir que la precipitación posee un efecto de limpieza de la atmósfera, efecto que para su análisis exige especificar tanto la distribución del contaminante como de la precipitación. Una entrada simplificada al problema trata, en primer lugar, en la determinación de la concentración de una situación meteorológica dada y en la posterior consideración del efecto de lavado. Para el estudio de este efecto sobre la concentración es necesario especificar la intensidad de la precipitación, lo cual se logra suponiendo un valor constante de ésta, aunque es bien conocido, sin embargo, que la precipitación y de una forma especial la muy intensa, varía marcadamente en el espacio y el tiempo.

Esta variación temporal, así como el propio valor de la precipitación, tienen crucial comportamiento sobre la concentración de los contaminantes atmosféricos y otros aspectos (de tipo estructural) - de éstos como ya han puesto de manifiesto algunos autores (82-85). Por todo esto es probable que una descripción estadística de la precipitación como de su variación temporal sea más apropiada que una especificación propiamente determinística. En consecuencia, trataremos aquí de poner en evidencia el efecto de lavado que se produce sobre el aerosol hierro en la atmósfera a través de la información proporcionada por los datos de precipitación media diaria.

3.1.1 Determinación del umbral de la concentración de hierro

Los análisis de correlación exigen ciertas restricciones. -- Por ejemplo, los datos deben estar normalmente distribuidos, lo que -- significa que deben tomarse logaritmos como comunmente ha sido genera- lizado. Un segundo punto es que dentro de los datos no existan varia- ciones temporales sistemáticas que darían falsos coeficientes. Una ma- nera de resolver ésto sería eliminando el ciclo predominante, que en -- nuestro caso como veremos en el apartado 3.1.3, es el ciclo semanal, -- utilizando solamente las concentraciones de martes a sábado, con lo -- que se conseguiría extraer las concentraciones más bajas que se presen- tan los fines de semana y muy acusadamente los domingos.

Ya que son diversos los parámetros que intervienen en la de- terminación de los niveles de la concentración de hierro en la atmósfe- ra, hemos de tratar de establecer unos valores equivalentes de fondo, con el menor riesgo de error posible, por encima de los cuales podamos asignar un efecto de lavado, Kellog et al. (86) los calcularon para el SO_2 .

1974		1975		1976		1977	
\bar{p}	\bar{c}	\bar{p}	\bar{c}	\bar{p}	\bar{c}	\bar{p}	\bar{c}
0	0.826	0	0.836	0	0.916	0	0.790
0.20	0.578	0.34	0.665	0.15	0.561	0.30	0.464
1.36	0.398	1.27	0.435	1.37	0.717	1.43	0.484
3.77	0.519	4.37	0.590	4.14	0.500	4.15	0.390
9.14	0.496	22.04	0.391	12.36	0.336	12.13	0.313

Tabla 3.1 : Niveles de concentración observados en las diferen-
tes clases de precipitación.

Para ello hemos dividido la escala de la precipitación en 4 clases (más otra que sería la de no precipitación) y hemos calculado - sus concentraciones medias diarias anuales de hierro, con los valores que se indican en la siguiente tabla 3.1

A esta distribución se le han ajustado diferentes tipos de funciones, verificandose en total acuerdo con otros autores (87-91) -- que la que mejor lo hace es la de tipo logaritmico negativa tanto anualmente como para el período completo de los cuatro años.

La validéz de la curva, ajustada por el método de los mínimos cuadrados, viene avalada por la alta significación estadística, - $P > 99\%$, de su coeficiente de correlación $r = -0.85$. El nivel umbral δ de fondo, C_0 , que buscamos vendrá indicado por el valor de la ordenada en el origen, 0,498, menos un término sustractivo proporcional $\ln p$ y a una constante que en nuestro caso vale 0,0154, con lo que la elección de los días en que se desarrolle efecto de lavado exigirá que la concentración del día anterior sea superior a dicho C_0 .

3.1.2 Coeficiente de lavado

Como ya hemos mencionado vamos a tratar de establecer un parámetro que englobe los procesos descritos. En consecuencia, definimos como coeficiente de lavado, la cantidad de hierro retirado de la atmósfera por la precipitación en la unidad de tiempo.

Así, si en un instante determinado la concentración del - aerosol es c, transcurrido un tiempo habrá disminuido debido a la preci

pitación una cantidad que será proporcional a la concentración inicial, es decir

$$\frac{dc}{dt} = -\lambda \cdot c \quad (1)$$

donde λ es el coeficiente de lavado, de dimensión s^{-1} .

Si integramos la ecuación anterior entre dos instantes de terminados, tendremos que

$$\ln \frac{c_i}{c_{i-1}} = -\bar{\lambda}(t_i - t_{i-1}) \quad (2)$$

en la que hemos supuesto, como en adelante, que λ es un valor medio para poder integrar la expresión (1), ya que no disponemos de registros continuos de precipitación que nos pudieran indicar la evolución temporal, durante esos dos instantes, de éste parámetro. Este parámetro es función del tamaño y velocidad de caída de las gotas, de la mezcla turbulenta y de otros que, a su vez, dependerán del tamaño de las partículas que constituyen el aerosol, de su estado de oxidación, así como, de la presencia de otros contaminantes.

Admitiendo que existe una relación lineal entre el coeficiente λ y la cantidad de precipitación p de la forma

$$\lambda = \alpha p$$

sin término independiente, ya que éste englobaría la influencia de todos aquellos factores no considerados en la determinación de λ , el problema se reducirá a estimar el valor de α para el caso de una recta -- que pase por el origen.

El cálculo de los coeficientes de lavado λ , lo realizamos -

despejando éste en la ecuación (2), o sea:

$$\lambda = -\frac{1}{\Delta t} \ln \frac{c_i}{c_{i-1}}$$

donde c_i es la concentración medida el día t y c_{i-1} la del día anterior, con la condición de que ésta sea mayor que la concentración C_0 .

En la tabla 3.1.2 se indican los coeficientes de lavado calculados de esta manera y la precipitación para cada una de las diferen-

1 - 2				3		4		7	
λ (1)	p (v)	λ	p	λ	p	λ	p	λ	p
0.358	5.7	1.858	9.5	1.247	4.4	0.778	6.0	1.115	1.1
0.149	4.5	0.475	12.2	0.657	2.4	1.243	3.4	0.890	2.6
1.140	3.4	0.675	0.7	0.272	9.2	1.173	27.8	0.331	2.6
0.353	5.5	1.218	4.1	0.820	0.3	1.041	3.0	0.360	2.0
0.968	34.5	0.180	7.0	1.543	30.5	0.672	2.2	0.636	2.6
0.450	3.8	0.138	0.7	0.130	4.2	0.267	1.6	0.412	3.7
0.890	8.6	0.530	1.5	1.028	7.1	0.623	6.8	0.427	1.0
0.294	0.3	1.374	4.6	1.360	16.9	0.290	1.3	0.241	2.0
0.873	8.4	0.567	8.3	1.773	9.0	0.131	0.5	0.555	1.6
0.518	1.0	0.907	8.5	0.981	9.7	0.545	0.7	0.300	2.6
0.295	5.7	0.288	1.2	0.688	2.2	0.373	1.0	0.159	4.5
0.279	3.0	0.182	0.5	1.055	18.6			0.176	3.2
1.434	4.7	0.532	4.8	0.720	3.0			1.054	0.3
0.547	1.0	0.015	1.5					0.640	2.0
1.253	11.2	0.881	12.4						
0.288	0.5								
$\alpha = 0.111$				$\alpha = 0.113$		$\alpha = 0.139$		$\alpha = 0.229$	
$\bar{\lambda} = 0.642$				$\bar{\lambda} = 0.935$		$\bar{\lambda} = 0.630$		$\bar{\lambda} = 0.521$	
$\bar{p} = 5.78$				$\bar{p} = 8.24$		$\bar{p} = 4.55$		$\bar{p} = 2.27$	

Tabla 3.1.2 : Coeficientes de lavado.

tes situaciones sinópticas, que definiremos posteriormente. Se manifiesta, en general, una disminución de dichos coeficientes con la cantidad de precipitación y se advierte este hecho de una manera más clara en la situación 7, en la que a una disminución, bastante más acusada, que en las otras situaciones le corresponde una variación análoga de λ .

También vienen expresados los coeficientes α para estas situaciones. La estima más precisa de éstos depende de que la distribución de la varianza de los residuos sea constante ó proporcional a p , siendo en nuestro caso de éste último tipo.

Los valores de α son practicamente iguales en las tres primeras situaciones, notandose gran diferencia con el de la situación 7, achacándose este resultado al caracter tormentoso de la precipitación en esta clase de situaciones.

Los valores de esta tabla han sido extraídos solo para aquellas situaciones que presentaron suficiente número de días, con las condiciones establecidas, y sin que las concentraciones fueran promedios de más de un día.

El coeficiente α calculado, de esta manera, para el período total, $n = 64$, ha sido

$$\alpha = 0.117 \pm t_{0.05} \times S_b = 0.117 \pm 0.041 \quad +$$

$$+ \quad \lambda = (0.117 \pm 0.041) \cdot p$$

con un nivel de significación, de esta relación, superior al 99% con lo que queda demostrada claramente su validez.

3.1.3 Evolución semanal

Anteriormente hemos mencionado que la evolución de las concentraciones durante los días de fin de semana presentan una notable anomalía respecto de los laborables, anomalía que se observa con claridad en la Figura 3.1.3 a). Los datos numéricos que dan lugar a esta representación, correspondientes a los promedios diarios bajo estudio, han sido obtenidos tras la previa construcción y ejecución del programa EVOL en lenguaje Fortran IV.

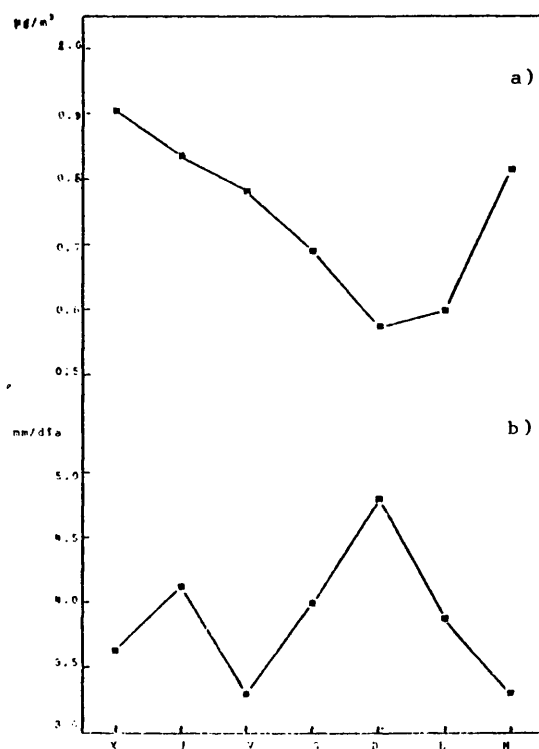


Figura 3.1.3: Evolución semanal de la concentración (a) y de la precipitación (b), para el periodo de tiempo 1978.

La variabilidad de las concentraciones medidas diariamente - constituye, en cierto modo, un obstáculo a la hora de juzgar los resultados promediados. Con objeto de aumentar la fiabilidad de éstos, las hemos reagrupado en dos poblaciones, la de los días laborables y fin de semana, en el que en éste último grupo se ha incluido como tal el - lunes pues tales días corresponden a una toma de muestra que va desde las 12 h. del domingo a las 12 h. del lunes, con medias de concentración globales 0.805 y 0.587, respectivamente. Sometidos ambos resultados al test estadístico F de Fisher-Snedecor, se apreció que las medias de ambas poblaciones son, significativamente, diferentes a un nivel de - significación $P > 99.9\%$.

Por otra parte, y con la idea de apreciar el efecto descrito por Detwiller (9) para París, en el que parece indicar que la intensidad y la frecuencia de la precipitación durante los días laborables es más alta que durante los fines de semana, debido al aumento progresivo de las actividades industriales, hemos elaborado la evolución semanal de la precipitación, Figura 3.1.3.b), sin haber detectado diferencias significativas en ambos períodos.

Tratando de conseguir una valoración más precisa de estas diferencias se amplió el período al comprendido entre 1948 - 1978, con - datos del Observatorio del Retiro. Tanto las medias de la precipitación como sus frecuencias, expresadas por el número de días en que e - existió, se indican en la tabla 3.1.3.

Puesto que los valores del estadístico F de ambas variables, en ningún caso superaba el F_0 dado en las tablas, no fué posible rechazar las hipótesis nulas ó de igualdad de las muestras, es decir, no e-

xiste evidencia de que la precipitación ó su frecuencia tienda a acumu-
larse en cualquiera de estos períodos; concluiremos, entonces, que la

día de la semana	días de lluvia	precipitación media, mm/día
L	428	4.396
M	437	4.512
X	399	4.949
J	416	4.885
V	427	5.176
S	410	4.598
D	408	4.762

Tabla 3.1.3 : Evolución semanal de la
precipitación durante el
período 1948-1978 .

precipitación parece no ser un factor influyente en el mínimo del ci -
clo semanal de las concentraciones del aerosol Fe.

Otro rasgo característico de este ciclo, a destacar, es el -
de presentación de máximas concentraciones los miercoles disminuyéndo
respecto a este día los jueves y viernes, fenómeno ilógico, a priori,
puesto que por efecto de acumulación en la atmósfera debieran ser mayo-
res. Sin embargo, si tenemos en cuenta la Figura 3.1.3 b, y que la mues-
tra de la precipitación es homogénea, las influencias que sobre la evo-
lución de la concentración produzcan serán comparables en esos mismos
días.

Aplicando el mismo test, se verificó, además, que ninguna de las fluctuaciones observadas, día a día, marcaba un cambio significativo en la precipitación ni para el período 1948-1978 ni para el que es objeto de este trabajo.

Como, sin embargo, las únicas diferencias claramente significativas en la evolución de las concentraciones se han presentado entre los sábados y domingos, por una parte, y entre lunes y martes, por otra, está claro que no parece ser la precipitación el factor causante de tal cambio en la evolución de la concentración del aerosol Fe, y que el sábado pertenece a la población laboral.

3.2 Efecto del módulo de la velocidad del viento en los niveles de concentración.

El viento, su velocidad y dirección, es quizás la variable meteorológica más útil de estudios de contaminación ambiental. Da la dirección y velocidad del transporte. Es el más representativo del punto donde se hacen las medidas, depende de la naturaleza de la superficie subyacente, de que sea día o noche, y de otras variables meteorológicas.

Ya que las concentraciones presentan como veremos, más adelante, cierta persistencia, es decir, que un valor determinado depende, en cierta forma del precedente, es obvio que este fenómeno hay que tenerlo en cuenta a la hora de valorar el coeficiente de dispersión.

sión; ésto nos obliga, por otra parte, a tratar de evaluar su dependencia, más que con el propio valor del módulo de la velocidad del viento, con su variación relativa.

3.2.1 Influencia del módulo de la velocidad del viento en los niveles de concentración

Parece ser que los fenómenos atmosféricos no se deben considerar aisladamente; es necesario tener en cuenta la dependencia que existe entre los valores precedentes de la variable y los siguientes en orden cronológico, de forma tal que, esta dependencia disminuye al aumentar el intervalo transcurrido entre instantes sucesivos.

Procediendo de una manera análoga a como se hizo con la precipitación y admitiendo que las emisiones se mantienen constantes, la variación de la concentración observada se puede expresar por

$$\frac{dc}{dt} = -\tau \cdot c$$

donde c es la concentración y τ un coeficiente de proporcionalidad, en el que el signo menos se debe a la suposición de que la concentración disminuye con el tiempo.

Al integrar la expresión anterior, entre las concentraciones correspondientes a un día c_i y la del día anterior c_{i-1} , se tiene que

$$\ln \frac{c_i}{c_{i-1}} = -\tau \cdot \Delta t$$

con lo cual el coeficiente de proporcionalidad τ se convierte en

$$\tau = -\frac{1}{\Delta t} \ln \frac{c_i}{c_{i-1}}$$

Coincidiendo Δt con el intervalo de muestreo, que en nuestro caso es - 1 día, se reducirá a la expresión

$$\tau = - \ln \frac{c_i}{c_{i-1}}$$

dependiendo este coeficiente del tipo de masa de aire, de la estabilidad atmosférica y del módulo de la velocidad del viento, entre otros.

Con la idea de identificar el tipo de distribución en el que se apoya τ respecto del módulo de la velocidad del viento y considerando que más que del propio valor absoluto depende del grado de varia - ción respecto del día anterior, se estimó que tal distribución era de la forma

$$\tau = a \cdot \ln \frac{|v_i|}{|v_{i-1}|} + b$$

tras la previa representación gráfica por puntos de la Figura 3.2.1, - en la que se impuso a los datos las condiciones de que no existiera - precipitación ni que fuera domingo por los motivos mencionados en el a - partado 3.1.1 .

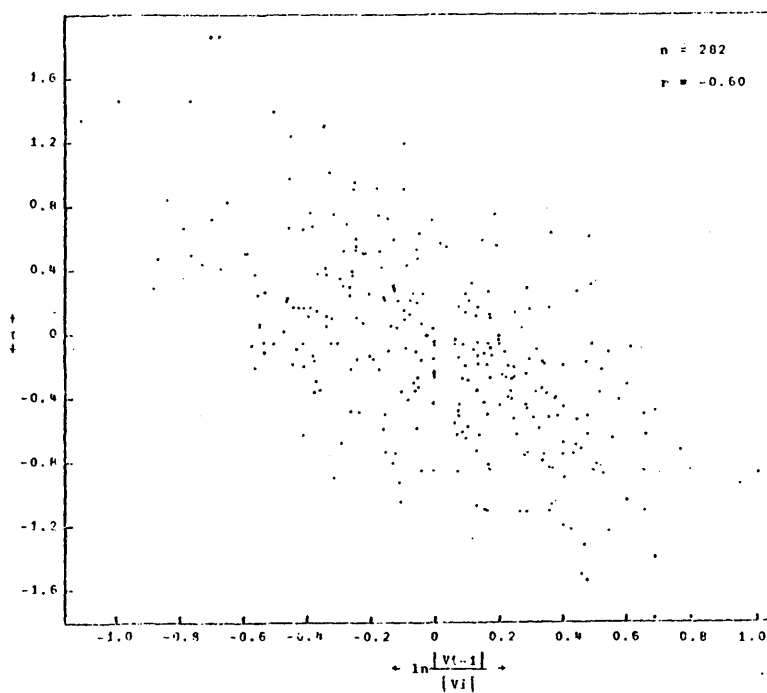


Figura 5.2.1 : Diagrama de dispersión de puntos de τ (variación de la concentración) en función de las variaciones diarias de $|V|$.

Los valores numéricos proporcionados por el ajuste de esta función fueron

$$\tau = -0.977 \cdot \ln \frac{|v_{i-1}|}{|v_i|} - 0.114$$

o lo que es lo mismo

$$c_i = 1.121 \cdot c_{i-1} \left(\frac{v_i}{v_{i-1}} \right)^{-0.977}$$

con $n = 282$, $r = -0.60$ ($P > 99.9\%$), en la que la consistencia del exponente viene determinada por el error standard de su estima

$$a = 0.977 \pm t_{0.05} \times s_a = 0.977 \pm 0.153$$

Del exponente obtenido, practicamente igual a la unidad, se advierte una proporcionalidad inversa y de la misma magnitud entre las variaciones relativas de los módulos de la velocidad del viento y las correspondientes del aerosol hierro, es decir, a un cambio de velocidad del viento le corresponde el mismo cambio, en sentido opuesto, en la escala de las concentraciones. Este exponente es característico del contaminante, de su vida media ó de permanencia en la atmósfera y de sus propiedades aerodinámicas.

Así mismo, la variación relativa del $|v|$ parece ser, por el pequeño valor de b , un factor influyente en el grado de persistencia ó de variación de la concentración de un día a otro.

=====

N o t a s . -

- - - - -
- {1} en mm/día
- {2} en $\mu g/m^3$
- {3} en días⁻¹
- {4} en mm

4. FACTORES QUE MODULAN LA CONCENTRACION DE HIERRO EN LA ATMOSFERA

4.1 Patrones sinópticos

Las fluctuaciones del aerosol hierro ambiental observadas nos hacen sospechar que no solamente están ligadas a unos parámetros meteorológicos simples ó directos, sino que pueden, también, estarlo a unos sistemas sinópticos los cuales den mayor explicación de la varianza puesta en juego en tales dependencias. En particular, se observa - que esas variaciones están asociadas a unas situaciones ó patrones meteorológicos tipo estudiadas en anteriores trabajos (92,93) y que some ramente se pueden definir como

- (1) Ciclones fríos
- (2) " cálidos
- (3) Flujos de aire procedentes del tercer cuadrante
- (4) " " " " " cuarto "
- (5) " " " " " primer "

- (6) " " " " " segundo "
- (7) Anticiclones fríos
- (8) " " cálidos
- (B_T) Bajas térmicas

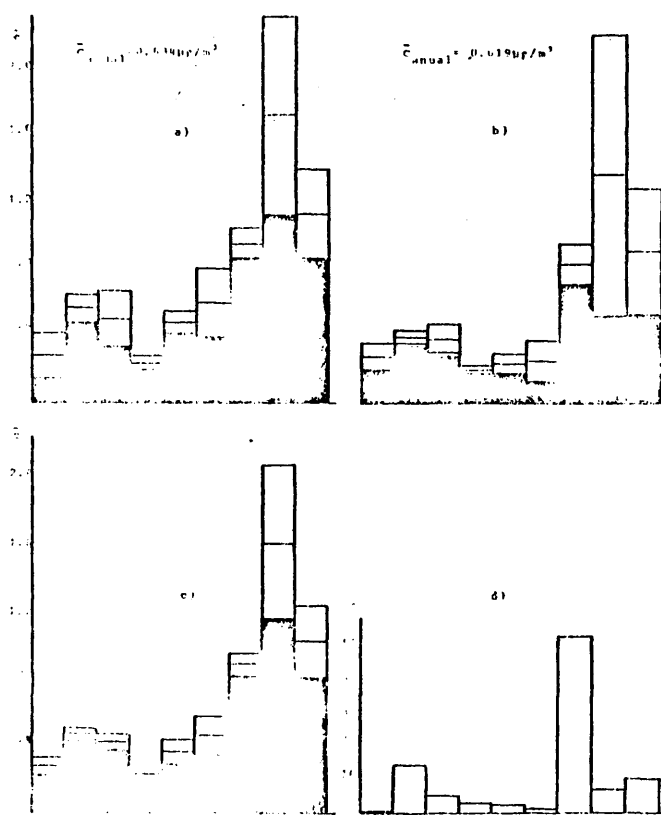


Figura 1. Distribución de frecuencias de las variables atmosféricas en las estaciones de la red de monitoreo de la calidad del aire en la zona de estudio.

Con miras a comprobar su influencia, se han representado en la Figura 4.1 a) y b) las concentraciones medias observadas durante la presencia de cada una de estas situaciones, con sus intervalos de confianza ($P = 0.95$), de los años 1976 y 1977 (incluyéndose en éste último los meses de enero y febrero de 1978).

En ambos años se aprecia un comportamiento paralelo, diferenciándose solamente en los valores medios de las concentraciones, cuya proporción corresponde a la de los totales anuales.

En la gráfica c) se ha hecho lo mismo con el período total, sometiendo a estudio previamente la muestra completa, es decir, los niveles medios observados de las concentraciones referidos a las 9 componentes sinópticas, verificándose un carácter heterogéneo de éstas.

Para completar la información, de cara a un balance global, se construyó la gráfica d) la cual expone la contribución de cada componente al valor medio global. Se manifiesta una acusada aportación de la situación 7 con un 55%, de la 2 con un 15% y de la B_T con un 11%, o sea, la contribución de estas tres componentes dan cuenta, de un 80%, aproximadamente, de la masa medida del aerosol en las capas bajas de la atmósfera, en el punto de muestreo, durante los últimos años en estudio.

En el lado de las altas concentraciones de la gráfica c) se presentan dos tendencias significativamente ($P > 0.99$) definidas: la debida a las situaciones 7 y B_T que lo hacen como una muestra única, con concentración media $\bar{c} = 0.937 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y varianza $s^2 = 0.438$, y, la situación 8, caracterizada en anteriores trabajos como indicadora de períodos episódicos, al menos potencialmente, con valores $\bar{c} = 1.672 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $s^2 = 1.127$.

Por el lado de las bajas concentraciones se manifiestan, también, dos tendencias claramente ($P > 0.99$) diferentes. Por una parte, la de los flujos de aire cálido, en los que englobaríamos a las situaciones 2,3,5 y 6, como muestra homogénea de características similares, tanto en sus valores medios como en las fluctuaciones, con $\bar{c} = 0.461 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $s^2 = 0.082$; en contraste, la de flujos portadores de masas de aire frío, situaciones 1 y 4, con $\bar{c} = 0.232 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $s^2 = 0.010$, poniendo de manifiesto que con la aparición de este tipo de flujos encontraremos muy poca cantidad de Fe, con pequeñas oscilaciones sobre estos bajos niveles medios con lo que podremos, así, caracterizar a estas situaciones de muy eficientes en la limpieza de partículas de Fe en suspensión en la atmósfera procedentes de otra clase de situaciones, acentuado este proceso, además, porque los vientos del norte, generalmente, transportan aire libre de emisiones, ya que en Madrid las principales áreas industrializadas están confinadas a las zonas del sector sureste de la ciudad.

Hasta ahora hemos expuesto las estimas de las medias de las distintas muestras ó conjunto de situaciones meteorológicas homogéneo. Como en ellas se aprecia un cambio de carácter cuantitativo, en los niveles de concentraciones, hemos creído conveniente valorar la magnitud de la variación y sus errores standard ya que presentan diferentes tamaños y varianzas, tras la reordenación de estas componentes en los siguientes grupos de las mismas características contaminadoras:

A \equiv situación 8

C \equiv situaciones 2,3,5 y 6

B \equiv " 7 y B_T

D \equiv " 1 y 4

Diferencia entre A y B: $\Delta \bar{C}_{A-B} = 0.735 \pm 0.234, \mu\text{g}/\text{m}^3$

" " B y C: $\Delta \bar{C}_{B-C} = 0.476 \pm 0.041, \mu\text{g}/\text{m}^3$

" " C y D: $\Delta \bar{C}_{C-D} = 0.229 \pm 0.022, \mu\text{g}/\text{m}^3$

o lo que es lo mismo sus variaciones relativas

$$\Delta \bar{C}_{A-B} = \bar{C}_A - \bar{C}_B \approx 0.8 \cdot \bar{C}_B$$

$$\Delta \bar{C}_{B-C} = \bar{C}_B - \bar{C}_C \approx 1.0 \cdot \bar{C}_C$$

$$\Delta \bar{C}_{C-D} = \bar{C}_C - \bar{C}_D \approx 1.0 \cdot \bar{C}_D$$

advirtiéndose que las diferencias entre grupos son, en general, del mismo orden, aunque se observa un valor algo menor de este coeficiente, 0.8, para las de tipo anticiclónico, que supone una variación del 80% respecto de la más limpia de las dos, frente a un 100% entre los otros grupos comparados.

Anteriormente vimos, indicado por la gráfica d) las contribuciones de cada componente sinóptica. Esta misma gráfica nos sirve para reflejar la contribución de los diferentes grupos. Se establece que la contribución de los grupos B y C explican, aproximadamente, un 90% respecto del mismo balance global de la concentración del aerosol hierro.

4.2 Índice de consistencia de la dirección del viento

Uno de los objetivos prácticos en el estudio de la disper -
sión de los aerosoles en un núcleo urbano trata de la identificación
de los parámetros meteorológicos que logren expresar, en cierto grado,
la difusión en la capa límite. Algunos autores (94,95) han demostrado
que la desviación standard de las fluctuaciones horizontales de la di
rección del viento es un buen indicador de la dispersión lateral del
contaminante en cortas distancias.

El concepto de dirección del viento en un período dado es,
en muchas ocasiones, difícil de definir. Esto junto con su propia na-
turaleza circular, así como al hecho de que su medida en la mayoría -
de los casos no pueda ser continua, sino promedios discretos, compli-
can su determinación.

Para definirla son diversos los métodos utilizados:

El más simple, es el que le asigna el máximo número de lec-
turas durante ese período. Otros calculan la dirección media del vien
to, pero esto solo se puede emplear cuando la variación es pequeña, -
ya que, la dirección media del viento presenta una distribución circu-
lar. Un último tipo de método, la calcula usando la fórmula de Lam -
bert al proyectar sobre los ejes cartesianos N-S y E-W, componiendo a
sí la dirección resultante.

Los tres métodos adolecen del mismo inconveniente: ninguno
es capaz de estimar el grado de variabilidad del viento durante el pe-
ríodo de interés.

El objeto de este punto del trabajo consistirá en de
terminar unos índices de consistencia que se puedan emplear en la ob-

tención de unas aproximaciones, lo más simples posibles, de las desviaciones standard de la dirección del viento y, en consecuencia, en la caracterización de unos sectores que representen la dirección dominante diaria del viento.

4.2.1 Cálculo

Heidorn (96) define un índice para hallar la consistencia, en el caso discreto, en función del número de horas que ha soplado el viento en las diferentes clases de los sectores considerados

$$C_I = \frac{100}{H} (C_n^2 + C_e^2)^{1/2}$$

donde, $C_n = \sum_i H_i \cdot \cos \theta_i$, es la proyección de las componentes sobre el eje N-S.

$C_e = \sum_i H_i \cdot \sin \theta_i$, es la proyección sobre el eje E-W.

$H = \sum_i H_i$, es el número de horas del período considerado, 1 día.

H_i , el número de horas de procedencia del viento de la categoría i .

θ_i , el ángulo mitad de tal categoría.

Los valores de éste índice varían entre 0, cuando la suma de las componentes en los ejes N-S y E-W es cero, lo que indica variabilidad totalmente simétrica, y, 100, si la dirección es constante durante el período de muestreo.

En nuestro caso, para los datos suministrados por los registros continuos del anemocinémógrafo situado a unos 28 m. sobre el nivel del suelo en el lugar de muestreo, correspondientes al período de enero de 1977 a febrero de 1978, se procedió a la comparación entre los índices de consistencia, IC, y, la desviación standard, Ds, de la dirección del viento. Calculados ambos por este método, se representan en la Figura 4.2.1, tras la construcción y ejecución del programa

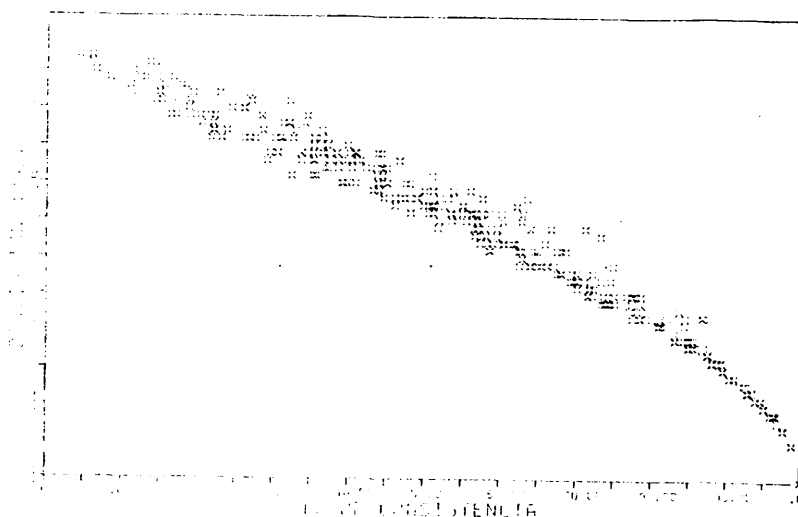


Figura 4.2.1 Representación gráfica de la relación entre los índices de consistencia, abscisas, y la desviación standard, ordenadas, de la dirección del viento.

de Plotter en language Fortran IV denominado PLOTIC, en la que en abscisas vienen indicados los primeros y en ordenadas las segundas, expresadas en radianes.

Aplicando el método de los mínimos cuadrados hemos tratado de determinar la función que mejor ajusta la nube de puntos. Para ello, hemos empleado el programa BMDP5R que efectúa la aproximación de funciones polinomiales. Con la idea de evaluar la bondad del ajuste se realizó un estudio del estadístico F, concluyéndose que la que mejor se adaptaba era la de segundo grado

$$D_s = a_0 + a_1 \cdot IC + a_2 \cdot IC^2$$

donde

$$a_0 = 0.55853 \pm 0.0050$$

$$a_1 = -0.00215 \pm 0.0002$$

$$a_2 = -0.00003 \pm 0.0000$$

correspondiendo los (\pm) a los errores standard de los coeficientes de la regresión que, con $n=351$ y $r=-0.989$, ponen de manifiesto la estrecha relación existente entre ambos parámetros. Consiguientemente, el índice de consistencia se puede usar para medir la variabilidad del viento y, en consecuencia, como test de selectividad de días específicos.

Si suponemos que la dirección del viento se distribuye normalmente alrededor de su media, el 99.9% de las observaciones estarán comprendidas dentro de 6 desviaciones standard (94), con lo que si queremos definir sectores de procedencia del viento en que todas las direcciones hayan estado comprendidas en un intervalo, por ejemplo 45°

(ángulo de discretización de la rosa de los vientos de 8 direcciones), los índices de consistencia a utilizar como criterio de selección de días con estas características serán los que tengan $IC \geq 90$, de acuerdo con la Tabla 4.2.1 que fue construida a partir de la relación entre D_s y IC dada por la ecuación de regresión anterior.

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
D_s , rad	0.558	0.534	0.504	0.468	0.426	0.378	0.325	0.266	0.201	0.130	0.054
D_s , grados	32.0	30.6	28.9	26.8	24.4	21.7	18.6	15.7	11.5	7.5	3.1
$6D_s$, grad.	192	184	173	161	146	130	112	91	69	45	19

Tabla 4.2.1 Desviaciones standards, D_s , de la dirección del viento para valores seleccionados de su índice de consistencia, IC .

4.2.2 Aproximación al cálculo del índice de consistencia

La desviación standard de la velocidad del viento da bajo ciertas condiciones una ligera idea de su dispersión, sin embargo, los registros continuos del módulo de su velocidad pueden también usarse para conocer la frecuencia de una determinada categoría; por tanto, si la frecuencia relativa, expresada en tanto por ciento, del

número de horas ó frecuencia que esa clase se presenta en un período dado (1 día en este trabajo) u otro parámetro ligado a éste, como es el módulo de la velocidad del viento, $|v|$, se encontrara que son buenos predictores del IC se podrían emplear en el cálculo de las fluctuaciones horizontales, expresadas por las desviaciones standard, D_s , de la dirección del viento.

La idea de este apartado es entonces, obtener unas aproximaciones, lo más exactas posible, de dichas desviaciones y, si este es el caso, definir las relaciones determinadas por alguno de estos parámetros de fácil medida.

4.2.2.1 Influencia del $|v|$ en el índice de consistencia

En el apartado anterior se vió la estrecha relación existente entre D_s y el IC. En este vamos a intentar lo mismo con IC y $|v|$ - por tener éste último parámetro un cálculo menos laborioso, con los datos que proporciona la Tabla 4.2.2.1 (pág.65).

	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW
r	0.463**	0.478*	0.239	0.728**	0.587**	0.666**	0.377*	0.571**

Tabla 4.2.2.1.I. Coeficientes de correlación entre IC y $|v|$ para diferentes sectores de procedencia del viento.

En un primer paso hemos valorado la relación existente entre ambos para cada sector de procedencia del viento. Se cumplió, según indica la tabla 4.2.2.1, una relación lineal en todos los sectores a excepción del E (67.5°- 112.5°).

Procede ahora verificar si este tipo de relación es direccional, es decir, si las distintas correlaciones muestrales r para cada sector están, ó no, extraídas de un mismo ρ común. Si la hipótesis nula, H_0 , no se rechaza, nos interesará combinar las distintas r en una sola estima de ρ más fiable que la permitida por cualquiera de las r . Aplicando el test de ρ común y de su estima se verificó una $P = 0.75$, con lo que H_0 no se rechazó y las correlaciones de las diferentes muestras, obtenidas con los datos expuestos en la última Tabla, pertenecen a una única relación con $\rho = 0.560$, procedente de la recta de regresión, con $n = 402$

$$IC = 14.23 \cdot |v| + 22.70$$

4.2.2.2 Influencia del porcentaje diario de calmas en el índice de consitencia

El otro parámetro, mencionado anteriormente, como posible indicador, de fácil determinación, del IC era la frecuencia relativa, h , expresadas en tanto por ciento, del número de horas de calma⁽¹⁾

De una forma análoga a como se hizo en el apartado anterior se calculó la función que mejor ajustaba estos dos parámetros

Tabla 9.2.2.1

DATOS	CAL	[V]	CORR	CONC	DATOS	CAL	[V]	CORR	CONC
1	240.00	2.011	0.000	0.01	55	670.00	1.010	0.000	0.01
2	240.00	1.010	0.000	0.02	56	670.00	1.010	0.000	0.02
3	120.00	2.011	0.000	0.03	57	670.00	1.010	0.000	0.03
4	80.00	2.011	0.000	0.04	58	670.00	1.010	0.000	0.04
5	40.00	2.011	0.000	0.05	59	670.00	1.010	0.000	0.05
6	000.00	1.010	0.000	0.06	60	670.00	1.010	0.000	0.06
7	20.00	2.011	0.000	0.07	61	670.00	1.010	0.000	0.07
8	30.00	2.011	0.000	0.08	62	670.00	1.010	0.000	0.08
9	10.00	1.010	0.000	0.09	63	670.00	1.010	0.000	0.09
10	000.00	1.010	0.000	0.10	64	670.00	1.010	0.000	0.10
11	20.00	2.011	0.000	0.11	65	670.00	1.010	0.000	0.11
12	30.00	2.011	0.000	0.12	66	670.00	1.010	0.000	0.12
13	10.00	1.010	0.000	0.13	67	670.00	1.010	0.000	0.13
14	000.00	1.010	0.000	0.14	68	670.00	1.010	0.000	0.14
15	20.00	2.011	0.000	0.15	69	670.00	1.010	0.000	0.15
16	30.00	2.011	0.000	0.16	70	670.00	1.010	0.000	0.16
17	10.00	1.010	0.000	0.17	71	670.00	1.010	0.000	0.17
18	000.00	1.010	0.000	0.18	72	670.00	1.010	0.000	0.18
19	20.00	2.011	0.000	0.19	73	670.00	1.010	0.000	0.19
20	30.00	2.011	0.000	0.20	74	670.00	1.010	0.000	0.20
21	10.00	1.010	0.000	0.21	75	670.00	1.010	0.000	0.21
22	000.00	1.010	0.000	0.22	76	670.00	1.010	0.000	0.22
23	20.00	2.011	0.000	0.23	77	670.00	1.010	0.000	0.23
24	30.00	2.011	0.000	0.24	78	670.00	1.010	0.000	0.24
25	10.00	1.010	0.000	0.25	79	670.00	1.010	0.000	0.25
26	000.00	1.010	0.000	0.26	80	670.00	1.010	0.000	0.26
27	20.00	2.011	0.000	0.27	81	670.00	1.010	0.000	0.27
28	30.00	2.011	0.000	0.28	82	670.00	1.010	0.000	0.28
29	10.00	1.010	0.000	0.29	83	670.00	1.010	0.000	0.29
30	000.00	1.010	0.000	0.30	84	670.00	1.010	0.000	0.30
31	20.00	2.011	0.000	0.31	85	670.00	1.010	0.000	0.31
32	30.00	2.011	0.000	0.32	86	670.00	1.010	0.000	0.32
33	10.00	1.010	0.000	0.33	87	670.00	1.010	0.000	0.33
34	000.00	1.010	0.000	0.34	88	670.00	1.010	0.000	0.34
35	20.00	2.011	0.000	0.35	89	670.00	1.010	0.000	0.35
36	30.00	2.011	0.000	0.36	90	670.00	1.010	0.000	0.36
37	10.00	1.010	0.000	0.37	91	670.00	1.010	0.000	0.37
38	000.00	1.010	0.000	0.38	92	670.00	1.010	0.000	0.38
39	20.00	2.011	0.000	0.39	93	670.00	1.010	0.000	0.39
40	30.00	2.011	0.000	0.40	94	670.00	1.010	0.000	0.40
41	10.00	1.010	0.000	0.41	95	670.00	1.010	0.000	0.41
42	000.00	1.010	0.000	0.42	96	670.00	1.010	0.000	0.42
43	20.00	2.011	0.000	0.43	97	670.00	1.010	0.000	0.43
44	30.00	2.011	0.000	0.44	98	670.00	1.010	0.000	0.44
45	10.00	1.010	0.000	0.45	99	670.00	1.010	0.000	0.45
46	000.00	1.010	0.000	0.46	100	670.00	1.010	0.000	0.46
47	20.00	2.011	0.000	0.47	101	670.00	1.010	0.000	0.47
48	30.00	2.011	0.000	0.48	102	670.00	1.010	0.000	0.48
49	10.00	1.010	0.000	0.49	103	670.00	1.010	0.000	0.49
50	000.00	1.010	0.000	0.50	104	670.00	1.010	0.000	0.50
51	20.00	2.011	0.000	0.51	105	670.00	1.010	0.000	0.51
52	30.00	2.011	0.000	0.52	106	670.00	1.010	0.000	0.52
53	10.00	1.010	0.000	0.53	107	670.00	1.010	0.000	0.53
54	000.00	1.010	0.000	0.54	108	670.00	1.010	0.000	0.54
55	20.00	2.011	0.000	0.55	109	670.00	1.010	0.000	0.55
56	30.00	2.011	0.000	0.56	110	670.00	1.010	0.000	0.56
57	10.00	1.010	0.000	0.57	111	670.00	1.010	0.000	0.57
58	000.00	1.010	0.000	0.58	112	670.00	1.010	0.000	0.58
59	20.00	2.011	0.000	0.59	113	670.00	1.010	0.000	0.59
60	30.00	2.011	0.000	0.60	114	670.00	1.010	0.000	0.60
61	10.00	1.010	0.000	0.61	115	670.00	1.010	0.000	0.61
62	000.00	1.010	0.000	0.62	116	670.00	1.010	0.000	0.62
63	20.00	2.011	0.000	0.63	117	670.00	1.010	0.000	0.63
64	30.00	2.011	0.000	0.64	118	670.00	1.010	0.000	0.64
65	10.00	1.010	0.000	0.65	119	670.00	1.010	0.000	0.65
66	000.00	1.010	0.000	0.66	120	670.00	1.010	0.000	0.66

[illegible]

309	12000	2000	20000	0001
309	4000	3000	10000	0010
309	40000	30000	20000	0000
309	3000	3000	50000	0000
309	000	4000	00000	0000
309	000	4000	10000	0001
310	10000	0000	40000	0000
311	000	3000	00000	0001
311	000	4000	00000	0010
313	12000	2000	00000	0000
314	40000	2000	40000	0000
315	4000	3000	00000	0000
316	000	3000	00000	0000
317	20000	2000	40000	0000
318	00000	1000	40000	0000
319	50000	1000	40000	0000
320	10000	2000	40000	0000
321	10000	1000	40000	0000
322	10000	1000	40000	0000
323	10000	1000	40000	0000
324	40000	2000	40000	0000
325	00000	2000	40000	0000
326	00000	2000	40000	0000
327	00000	1000	40000	0000
328	00000	2000	40000	0000
329	0000	2000	40000	0000
330	20000	2000	40000	0000
331	30000	2000	40000	0000
332	000	3000	00000	0000
333	000	4000	00000	0000
334	10000	2000	40000	0000
335	50000	2000	40000	0000
336	4000	3000	40000	0000
337	4000	3000	40000	0000
338	000	3000	40000	0000
339	000	3000	40000	0000
340	000	3000	40000	0000
341	000	3000	40000	0000
342	000	3000	40000	0000
343	000	3000	40000	0000
344	000	3000	40000	0000
345	000	3000	40000	0000
346	000	3000	40000	0000
347	000	3000	40000	0000
348	000	3000	40000	0000
349	000	3000	40000	0000
350	000	3000	40000	0000
351	000	3000	40000	0000
352	000	3000	40000	0000
353	000	3000	40000	0000
354	000	3000	40000	0000
355	000	3000	40000	0000
356	000	3000	40000	0000
357	000	3000	40000	0000
358	000	3000	40000	0000
359	000	3000	40000	0000
360	000	3000	40000	0000
361	000	3000	40000	0000
362	000	3000	40000	0000

$$IC = - 1.053 \cdot h + 105.73$$

con $n = 402$ y $r = -0.692$ cuyo grado de interdependencia viene avalado por, aproximadamente, el 50% de la varianza explicada por la regre - sión lineal.

4.3 Variación de las concentraciones con los índices de consistencia

El análisis de los niveles medios diarios de la concentra - ción como función de las condiciones meteorológicas siempre crea pro - blemas debido a la variabilidad, en las 24 horas, de la mayor parte - de los parámetros meteorológicos.

Los índices de consistencia, en cierto modo, reflejan el es - tado difusor de la atmósfera inherente al viento. Se comprobará que - el IC produce sobre dichos niveles dos muestras homogéneas de diferen - tes características. Además, se discutirá el comportamiento dentro de estas muestras según las categorías de procedencia del viento por me - dio del análisis de regresión direccional con objeto de identificar - las que estén asociadas a mejor o peor calidad del aire.

Así mismo, la muestra que corresponda a los IC más altos - servirá para definir los días de dirección consistente, o, lo que es lo mismo, en los que el viento no dejó de soplar, durante el período de muestreo, dentro de un intervalo que vendrá identificado por el me - nor valor del índice en la categoría correspondiente. Estos índices

nos serán útiles para construir la rosa del contaminante con una in -
 terpretación meteorológica real, puesto que, normalmente, las rosas -
 están hechas sin tener en cuenta la consistencia del viento con la -
 consiguiente dudosa interpretación de tales direcciones señaladas sin
 un criterio determinístico de selección.

De esta manera nos será más fácil y exacta la clasificación
 de los días que presenten concentraciones extremas.

4.3.1 Según las diferentes procedencias e índices de consistencia

Como mencionamos anteriormente, trataremos de verificar si
 tiene sentido clasificar los días de viento constante en problemas -
 que hayan de caracterizar los niveles de la concentración. Para ello,
 primeramente, vamos a evaluar estos niveles medios en cada una de las
 8 direcciones fundamentales sin hacer distinción en los índices de -
 consistencia, con lo que la representación constituirá, lo que comun -
 mente se conoce como, la rosa del contaminante. Posteriormente, se ha
 rá lo mismo con cada una de las dos muestras que definen los IC y ob-
 servaremos si existe alguna diferencia.

Aplicando los tests estadísticos F y de Bartlett de las me-
 dias y las varianzas a las poblaciones compuestas por las concentra -
 ciones que deciden las clases de los siguientes IC:

{10,25,35,45,55,65,75,95}

se cumple que se agrupan según dos únicas muestras

$A \equiv \{10, 25, 35, 45, 55, 65, 75\}$, es decir, $0 \leq IC < 80$

$B \equiv \{85, 95\}$, " " , $80 \leq IC \leq 100$

que son representativas de lo que podríamos llamar viento cuya dirección diaria no ha fluctuado menos de 70° y los que lo hicieron en un intervalo inferior a éste, respectivamente.

En la Figura 4.3.1.I se representan: a) la rosa del contaminante sin establecer ninguna distinción en los índices de consistencia, b) cuando los vientos son variables, y c) cuando se consideraron

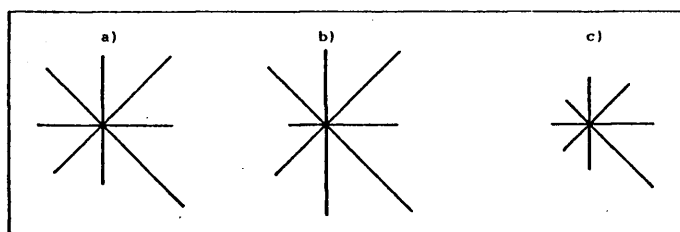


Figura 4.3.1.I Rosa del contaminante: a) normal, b) para $IC < 80$ y c) para $IC > 80$.

constantes (dentro de un intervalo límite). Se aprecia que los valores medios direccionales de las concentraciones varían en cada caso. La primera, que es la normalmente empleada, está influenciada por los valores medios de la segunda produciendo un efecto de enmascara-

miento debido a las direcciones variables de los vientos. Por contra, solamente la tercera representa concentraciones en sentido estricta - mente direccional.

Según esto, vamos a definir a partir de ésta última, agru - pando direcciones fundamentales, sectores más amplios de procedencia del aerosol hierro que presenten las mismas características cuantita - tivas.

En una aproximación global se apreciaron dos muestras homo - géneas independientes, una la compuesta por las clases N-NE-E-SE-S, y otra, la S-SW-W-NW-N, es decir, las que engloban todas las direcciones comprendidas entre los ángulos 337.5° a 202.5° y 157.5° a 22.5° , res - pectivamente.

Ahora bien, como los intervalos $(337.5^\circ - 22.5^\circ)$ y $(157.5^\circ - 202.5^\circ)$ son comunes a ambas muestras, vamos a intentar aumentar la re - solución en el proceso de identificación sectorial.

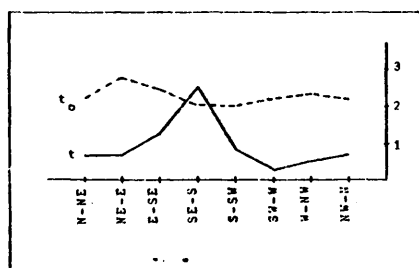
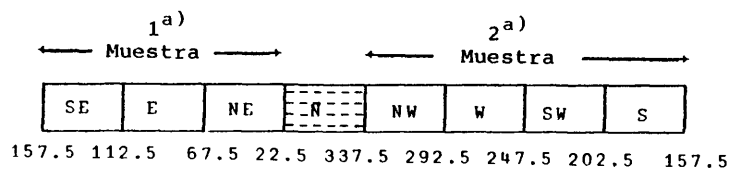


Figura 4.3.1.II Test de significación de di - ferencia entre muestras.

Con esta idea, representamos en la Figura 4.3.1.II - el estudio por parejas de clases contiguas (que reflejen un concepto de continuidad), basado en un test de significación de diferencias entre las medias, tal como el test- t , que es sensible a cualquier clase de cambio, de forma que cuando el valor del t calculado sea superior al continuo nulo, expresado por el parámetro t_0 de Student's t , al nivel del 95% de significación, existirá efectivamente una discontinuidad o salto relevante en las medias de las concentraciones de cada una de las dos direcciones. Como resultado de su aplicación, se logró clasificar la indeterminación del sector $157.5^\circ - 202.5^\circ$, pues mientras que la dirección SE indicaba marcada diferencia con la S ésta, sin embargo, presentaba gran homogeneidad con la SW, por lo que es perfectamente admisible incluir el sector definido por la clase S a la segunda muestra, quedando la distribución total como sigue



Aún así, todavía permanece la indeterminación correspondiente al sector $337.5^\circ - 22.5^\circ$. Para resolverla, se procedió a comparar cada una de las dos muestras, excluida la dirección objeto N, con dicho sector. Se estimó, en la primera de ellas, un parámetro $t > t_0$ que excluía cualquier tipo de duda acerca de la pertenencia a una misma población. Por contra, se verificó un $t < t_0$ en la otra

muestra que nos obligó a incluir el sector N en ésta.

En definitiva, se llegó a la conclusión de que la distribución de las concentraciones diarias solo atendía a dos conceptos básicos desde el punto de vista de procedencia del viento. Por un lado, se distinguió, ver Tabla 4.3.1, que las masas de aire cuyas direcciones de origen estaban comprendidas entre $22.5^\circ + 157.5^\circ$, de inferior módulo de velocidad, contribuían a la obtención de unos niveles

sector de procedencia	\bar{c} Ds	\overline{IC} Ds	$ v $ Ds
NE - E - SE $22.5^\circ + 157.5^\circ$	0.473 1.423	85.546 2.464	2.664 0.992
S - N $157.5^\circ + 22.5^\circ$	0.284 1.708	90.283 5.243	3.330 0.937

Tabla 4.3.1 Valores medios y desviación standard de la concentración, \bar{c} , índice de consistencia, \overline{IC} y del módulo de la velocidad del viento para los dos sectores de procedencia del viento.

les bastante más altos que lo identifican como sucio, aproximadamente un 70% que los procedentes del sector $157.5^\circ + 22.5^\circ$, acusadamente más rápidos y consistentes, que definían flujos de aire más limpios, ó sector limpio.

4.3.2 Relación de la concentración con el $|v|$ por sectores e índices de consistencia

Ha sido reconocido que el módulo de la velocidad del viento controla la concentración de los contaminantes tras la determinación del volumen de aire en el cual se dispersan, siendo, además, esta variable meteorológica de importancia primordial. La naturaleza de esta relación se ha investigado utilizando el análisis simple de regresión del tipo

$$c = b \cdot |v|^a$$

donde c es la concentración diaria, $|v|$ el módulo de la velocidad del viento y a, b constantes empíricas.

Por inspección de la Tabla 4.3.2 se aprecian los valores de estos coeficientes en el caso en que no se ha tenido en consideración

SECTOR	0 < IC < 100			80 < IC < 100		
	b	a	r	b	a	r
NE-E-SE 22.5°-157.5°	0.916	-0.480	-0.23	0.291	0.529	0.56*
S-SW-W-NW-N 157.5°-22.5°	0.845	-0.78*	-0.51**	0.619	-0.677	-0.40**

Tabla 4.3.2 Relación entre la c y $|v|$; para los sectores sucio y limpio, según la consistencia de la dirección del viento.

la consistencia del viento, tres primeras columnas, y en el que se consideró el concepto de dirección constante, siguientes tres columnas.

Aunque en el sector limpio la relación ajustada proporciona los mismos resultados, ya que los valores medios de los coeficientes de regresión y correlación son aproximadamente los mismos indicando la misma tendencia, esto no sucede en el sector que aporta masas de aire más contaminadas al punto de muestreo; en primer lugar, porque el coeficiente de correlación solo ha sido significativo cuando los vientos son consistentes y, por otra parte, debido a que estos coeficientes indican tendencias antagónicas.

De todo lo anterior se induce a la hora de determinar esta clase de relaciones, evidenciado por los signos de los coeficientes de regresión, la necesidad, exaltada otra vez, de especificación del grado de variabilidad del viento, que puede, incluso, dar como resultado, si no se tiene presente, conceptos contrapuestos al fenómeno físico real. Así, mientras que en el caso de flujos consistentes, para el sector limpio se interpretaría una proporcionalidad inversa, en el otro sector, se patentiza claramente un aporte de contaminantes con el aumento de la velocidad del viento en esa dirección.

Por último, es de resaltar, que la influencia del parámetro $|v|$ en los niveles de concentración inherentes a cada uno de los sectores, expresada por el coeficiente a , es bastante similar, aunque como ya dijimos antes, de signo contrario.

4.4 Aspectos meteorológicos asociados a las concentraciones extremas

La cantidad de materia en la atmósfera varía mucho en el tiempo. En realidad, los focos de emisión se suelen suponer constantes, con lo que solo dependerá de las condiciones meteorológicas reinantes. Es natural admitir, entonces, que las concentraciones reflejen, en el caso del aerosol hierro que es el que nos preocupa, por una parte, el efecto depurador de la atmósfera y, por otra, la actividad bivalente natural - antropogénica (97-99), en la que la primera componente sería el producto del material transportado de origen natural, o sea, de la corteza terrestre (100-105) y, la segunda, basada, principalmente, en el consumo de combustibles (106-112) en las proporciones que han resumido Friedlander (15) y Kowalczyk (113), entre otros.

Cabe, pues, plantearse la pregunta bajo qué condiciones globales influyen estos factores de manera tal que las concentraciones que se determinan en el lugar de muestreo se presenten en los valores extremos. Con este objeto, hemos extractado la Tabla 4.4.I, en la que se indican las concentraciones máximas y mínimas observadas durante el período 1977-78, así como, las condiciones meteorológicas actuales sobre el conjunto de las muestras.

Como concentraciones mínimas, dado que se presentan gran cantidad de datos con estas magnitudes, hemos seleccionado solamente aquellos que comprenden el mínimo absoluto más la que están dentro de su error analítico. El valor más bajo observado fue $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con una incertidumbre de $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con lo que dicho intervalo de selección

será $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concentraciones claramente diferencia -
bles de su límite de detección $0.02 \pm 0.038, \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Según esta Tabla, que es un fiel reflejo de un conjunto de -
datos más amplio que el que aquí se expone, las concentraciones dia -
rias más altas se observan con la presencia de vientos débiles y se -
cos muy variables, es decir, con bajos índices de consistencia, en -
días laborables y al final de un período continuo de situaciones típi -
camente anticiclónicas.

Las concentraciones más bajas, por el contrario, lo hacen -
con vientos muy rápidos, de mayor consistencia, procedentes del sec -
tor caracterizado como limpio ($157.5^\circ + 22.5^\circ$), en pleno proceso llu -
vioso, bajo la presencia de situaciones sinópticas 3 y 4, y, en fines
de semana ó días festivos, en general.

concentración	Fecha	día semana	$\bar{C}, \mu\text{g}/\text{m}^3$	IC	DD grados	$ v , \text{m/s}$	P, mm/día	Sit. Met.
Máximas	8-III-77	M	4.32	15.5	196°	2.1	0	7 ⁱ
	23-IV-77	S	3.17	—	—	1.3	0	7 ⁱⁱ
	27 "	X	3.81	56.9	257°	1.0	0	"
	28 "	J	3.50	74.4	178°	1.5	0	"
	5-X-77	X	3.16	36.8	113°	1.7	0	"
Mínimas	23-I-77	D	0.11	33.8	234°	2.1	9.6 ⁱⁱ	3 ⁱⁱ
	29 "	S	0.11	92.5	184°	3.8	0.7 ⁱⁱ	"
	20-II-77	D	0.08	96.8	185°	4.2	1.9 ⁱⁱ	4 ⁱⁱ
	21 "	L	0.12	92.9	176°	4.7	2.0 ⁱⁱ	"
	8-IV-77	J ⁱ	0.10	5.52	347°	2.8	0.2 ⁱⁱ	"

Tabla 4.4.1: Condiciones meteorológicas observadas en las concentraciones extremas .

Si tenemos en cuenta que las concentraciones obtenidas de Fe por Reiter et al. (114) durante el período 1971-1973 en Los Alpes a 1780 m. de altitud sobre el nivel del mar fué

valor medio total = 101.4 ng/m^3

y que para ese mismo período, bajo condiciones de aire puro, se determinaron

valor de fondo = 24.5 ng/m^3

así como por Ludwick et al. (115) que en una estación costera del estado de Washington, USA obtuvo, también, bajo condiciones de pureza del aire

Valor de fondo = 25.3 ng/m^3

comprenderemos al compararlas con nuestras concentraciones mínimas, $80 \pm 40 \text{ ng/m}^3$, de una manera clara hasta donde alcanza el poder autodepurador de la atmósfera en el punto de muestreo bajo la influencia de condiciones meteorológicas muy específicas.

Madrid	Glasgow Escocia(2)	Chicago USA(3)	Wiles USA(3)	Heidelberg Alemania(4)	Texas USA(5)	S. Francisco USA(6)	Glamorgan Gales(7)	
variación	media							
0.08 - 4.47	0.75	0.02 - 7.10	13.80	1.90	1.04	0.1-10	0.61-3.00	6.09

Tabla 4.4. II : Niveles atmosféricos de Fe en Madrid y otras ciudades del mundo ($\mu\text{g/m}^3$) .

Por último, en la Tabla 4.4.II, comparamos los valores diarios observados de Fe en la atmósfera con los referidos por otros autores en otras ciudades típicamente contaminadas por este aerosol. Estos resultados describen la amplia variación de su contenido en la atmósfera comparable a cualquiera de las ciudades expuestas. Sin embargo, se advierte un nivel medio claramente inferior respecto de estas áreas muy contaminadas por dicho elemento.

4.4.1. Modelo de predicción de las concentraciones máximas

Las fluctuaciones de los valores máximos de las concentraciones durante un período de medida dependen del grado de emisión y de la proximidad de la fuente al detector, así como, de la influencia de los parámetros meteorológicos en la dispersión y dilución del contaminante en la atmósfera. Estos máximos se podrán tomar, entonces, -- como standards de calidad del aire tanto para zonas urbanas como industrializadas.

La presentación de los máximos está muy ligada a los tiempos de integración cuando los fenómenos evidencian auténtica variabilidad temporal. La dependencia entre ambas variables ha sido estudiada por medio de ecuaciones empíricas empleadas por los autores (121, 122), que muestran el efecto del promedio de las concentraciones de un contaminante dado sobre diferentes períodos de tiempo. Ahora bien, vamos a comprobar que dicha relación depende, a su vez, de los niveles

medios; por otra parte, el valor medio, es una variable de fácil y -
 fiable determinación con lo que las estimas de los valores máximos, -
 que obtengamos de esta manera, estarán menos afectados por el azar -
 que las medidas directas.

4.4.1.1 Cálculo

La serie de datos empleada ha sido la de las concentraciones diarias de Fe de los 4 años de muestreo, compuesta por los 1520 -
 datos de la Figura 4.4.1.1.I. Esta serie se ha dividido en 8 series -
 temporales correspondientes a su descomposición anual en 2 períodos.

Para el tratamiento de los datos fue necesario construir el programa en Fortran IV denominado MODEL que nos proporcionó las si -
 guientes salidas

- Listado de la serie temporal total
- Concentraciones máximas, para cada tiempo de integración, -
 de las 8 s.t.
- Valor medio de la concentración de las 8 s.t.

A partir de estos datos se construyó la Tabla 4.4.1.1.I con los valores máximos, C_M , para cada tiempo de integración, así como, las concentraciones medias, \bar{C} , en orden creciente que indican -
 una distribución casi uniforme de éstas. Entre las diferentes funcio-

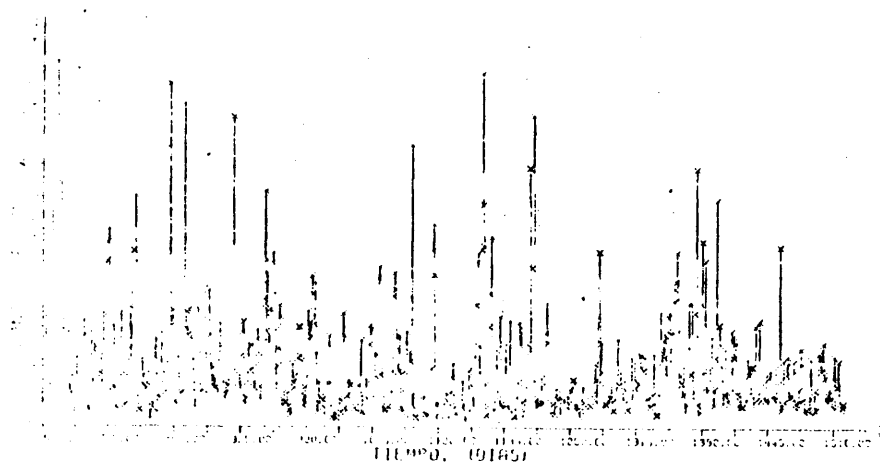
t, días	+ \bar{C} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ +							
	0.60	0.61	0.62	0.66	0.81	0.81	0.86	0.93
1	4.32 3.11	3.16 3.17	3.01 3.22	2.28 3.43	4.43 4.20	3.44 4.20	4.19 4.46	4.47 4.83
2	3.52 2.47	2.28 2.51	3.70 2.56	2.01 2.72	2.82 3.34	3.27 3.34	2.92 3.54	3.97 3.83
3	3.08 2.16	1.90 2.20	3.12 2.23	1.83 2.38	2.46 2.92	3.10 2.92	2.36 3.10	3.64 3.35
4	2.85 1.96	1.51 2.00	2.57 2.03	1.70 2.16	2.05 2.65	2.99 2.65	2.10 2.81	3.10 3.04
5	2.42 1.82	1.44 1.85	2.22 1.88	1.55 2.01	1.83 2.46	2.71 2.46	1.96 2.61	3.07 2.83
7	2.17 1.63	1.25 1.66	2.18 1.68	1.39 1.79	1.74 2.20	2.29 2.20	1.69 2.34	2.71 2.53
13	1.59 1.33	1.12 1.35	1.38 1.37	1.25 1.46	1.44 1.79	1.78 1.79	1.62 1.90	2.20 2.06
17	1.52 1.21	1.05 1.23	1.27 1.25	1.16 1.34	1.28 1.64	1.67 1.64	1.45 1.74	2.07 1.88
21	1.32 1.13	1.03 1.15	1.20 1.17	1.15 1.24	1.17 1.53	1.60 1.53	1.33 1.62	1.82 1.75
28	1.13 1.03	1.01 1.05	1.09 1.06	1.12 1.13	1.15 1.39	1.51 1.39	1.21 1.47	1.55 1.59
30	1.10 1.00	1.00 1.02	1.10 1.04	1.09 1.11	1.10 1.36	1.47 1.36	1.18 1.44	1.51 1.56
60	0.97 0.80	0.77 0.81	1.01 0.82	0.93 0.88	0.99 1.08	1.13 1.08	0.97 1.14	1.16 1.24

Tabla 4.4.1.1.1 Concentraciones máximas observadas y calculadas (parte inferior de la cuadrícula) para los diferentes t de integración y \bar{C} .

nes ensayadas que ligaran estas variables la que proporcionaba menor sesgo era, lo mismo que Drufuca y Giugliano (123) para el SO_2 , del tipo

$$C_M = a(\bar{C}) \cdot \ln t + b(\bar{C}) \quad (1)$$

donde $a(\bar{C})$ y $b(\bar{C})$ son función de las concentraciones medias y $a(\bar{C})$ es,



111990, 091651

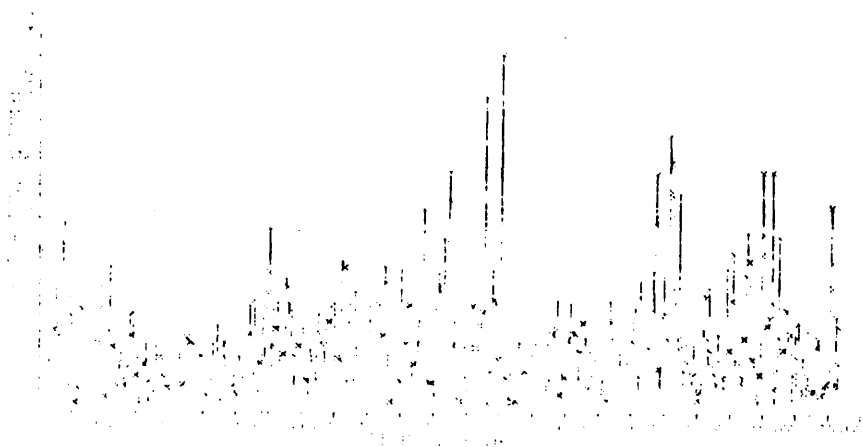


Figura 4.4.1.1.1. Serie temporal del perfil total bajo estudio de las concentraciones diarias.

además, una constante característica del contaminante. La ecuación anterior ha sido ajustada por el método de los mínimos cuadrados a cada una de las series; sus coeficientes de correlación se indican en la - Tabla 4.4.1.1.II que muestra la validez de la fórmula.

serie	1	2	3	4	5	6	7	8
coef. correl.	-0.994**	-0.980**	-0.982**	-0.990**	-0.985**	-0.994**	-0.979**	-0.970**

Tabla 4.4.1.1.II: Coeficientes de correlación de las 8 series temporales

Se encontró que la dependencia de b con la concentración media venía indicada por

$$b = \ln(\bar{C}) + 1.647 \quad (2)$$

mientras que la constante a lo era de una manera aleatoria con un valor medio que oscilaba muy poco a $\approx -0.333 \pm 0.048$, ($P = 0.95$), lo que nos indujo a pensar que solo depende del contaminante. Una vez que el exponente a ha sido evaluado y tras su sustitución en la ecuación (1) que nos conduce a

$$C_M = (5.190 \pm 1.207) \cdot \bar{C} \cdot t^{-(0.333 \pm 0.048)} \quad (3)$$

es posible predecir un valor para cualquier período temporal usando -

esta última ecuación que refleja una relación lineal para cada tiempo de integración entre C y \bar{C} expuesta también por Shee y Pierrard(124).

En la Figura 4.4.1.1.II vienen representados los valores observados frente a los calculados empleando la expresión (3), cuya rec

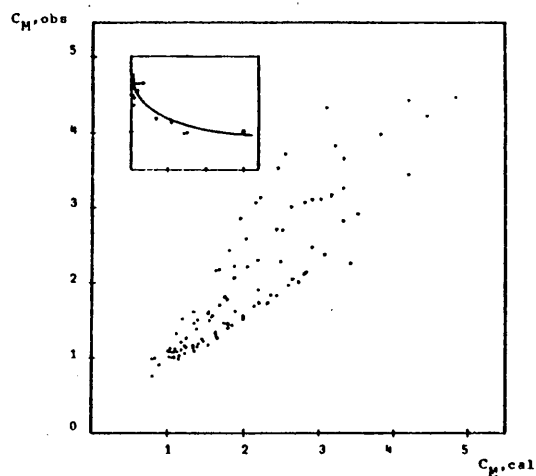


Figura 4.4.1.1.II Representación de las concentraciones máximas observadas y calculadas y curva de distribución de errores.

ta que mejor ajusta la nube de puntos es

$$C_{M,ob} = 0.937 \cdot C_{M,cal} + 0.086$$

con un coeficiente de correlación, para $n = 96$ datos, $r = 0.891$ y --

$P > 99.9\%$ que da una idea de la excelente aproximación deducida.

En la figura que se incluye en la anterior se aprecia la - distribución de los errores, en tanto por ciento, a que están sometidas las estimas suministradas por el modelo, observándose una disminución de tipo potencial del error a medida que aumenta el tiempo de integración y, viceversa.

4.5 Estudio de las concentraciones diurnas y nocturnas

Hasta ahora, para caracterizar la cantidad de hierro en la atmósfera solo hemos empleado promedios diarios. Cabe preguntarse, si esta se mantiene constante a lo largo de las 24 horas ó si por el contrario experimenta alguna variación. Por ello, hemos creído conveniente disminuir durante un período concreto, 19-IV-77 a 30-VI-77, el intervalo de muestreo con objeto de poder distinguir las cantidades durante el período diurno de las nocturnas.

Esto nos supuso modificar el dispositivo de toma de muestra, adaptándole un sistema de automatismo adecuado, así como la conexión de las bombas aspirantes, que nos permitiera, por una parte, que una de las tres bombas siguiera tomando la muestra diaria total, y por otra, la acción simultánea de parada de una de las otras dos y arranque de la restante a las horas preestablecidas, coincidentes con la salida y puesta de sol respectivamente.

4.5.1 Interpretación de los resultados

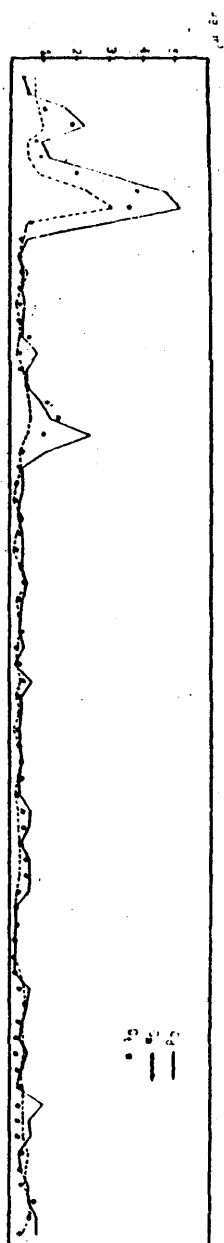
En la Figura 4.5.1, vienen representadas las evoluciones - diurna, nocturna y diaria durante este período. Se aprecia el estrecho paralelismo en las fluctuaciones de sus valores medios. Consultados - los datos meteorológicos correspondientes se apreció que los máximos destacados se encuentran en pleno período de situaciones anticiclónicas con bajas velocidades del viento.

Las concentraciones diurnas están caracterizadas por un valor medio y desviación típica $\bar{c}_d = 0.755 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $s = 0.876$, respectivamente, y las nocturnas por $\bar{c}_n = 0.482 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $s = 0.421$ que explican - una diferencia significativa de ambas muestras tanto en el promedio de los valores como en sus fluctuaciones, ahora bien, esta diferencia es atribuible fundamentalmente a los valores máximos, y no para el resto, que en general son muy concordantes. Puesto que estas concentraciones máximas se encuentran dentro de situaciones anticiclónicas con vientos débiles o en calma es presumible asumir las mismas características dispersoras diurnas y nocturnas del contaminante; este hecho, nos obliga a admitir que la diferencia entre ambos tipos de concentraciones es - debida a las propias emisiones diurnas.

La expresión que determina tal interdependencia viene descrita por la regresión lineal entre ambas variables

$$c_n = 0.166 + (0.419 \pm 0.055) \cdot c_d \quad (1)$$

que para los 72 datos que intervienen proporciona un coeficiente de -



correlación, $r = 0.873$, muy significativo. En consecuencia, se demuestra en pleno acuerdo con Hammerle y Pierson (125), que las mínimas - cantidades del aerosol hierro son observadas durante la noche y están íntimamente relacionadas con las diurnas indicando, así, una marcada persistencia.

Esa expresión nos pone de manifiesto, además, que las diurnas parecen estar afectadas por un factor, llamésmole, de control, distinto al de las nocturnas, que se evidencia por la aplicación de un test que demuestra significativamente que dicha recta no pasa por el origen (así como por la consistencia de su pendiente), factor que, a su vez, pensamos que da idea del efecto dispersor del viento. En ambos - períodos es diferente; diferencia que se ve extinguida si consideramos solo aquellos días cuyas situaciones meteorológicas y, más específicamente, el módulo de la velocidad del viento indique que su magnitud es, aproximadamente, la misma. En estas condiciones la expresión (1) se transforma en

$$c_n = 0.107 + (0.463 \pm 0.104) \cdot c_d$$

que con $n = 17$ y $r = 0.922$, se comprueba que pasa por el origen, con lo cual es lógico admitir que, aparte de la propia persistencia, el $|v|$ es un factor que potencia tal interdependencia, evidenciando, de esta manera, la presencia de focos diurnos.

¿ Son las concentraciones diurnas y nocturnas indicadoras de la diaria total ?. La disposición que adoptan, en la Figura 4.5.1, las diarias, c_t , así lo hace ver, oscilando simultáneamente de una ma

nerá casi paralela con las diurnas y nocturnas y, viniendo demostrado por las siguientes expresiones

$$c_d = 0.076 + (1.241 \pm 0.009) \cdot c_t$$

$$c_n = 0.156 + (0.595 \pm 0.002) \cdot c_t$$

que con $n = 72$ y $r = 0.908$ y 0.907 respectivamente, apoyan el enunciado y, que por lo dicho anteriormente, la primera de estas expresiones lo resume más claramente, tanto en cuanto, parecen ambas variables, - c_t y c_d , estar afectadas por los mismos factores de control, no sucediendo lo mismo para la segunda ecuación.

=====

N e t a s . -

* Significante al nivel del 95%

** " " " " 99%

{1} Se ha supuesto como calma aquella velocidad que no es capaz de vencer la inercia del aparato .

{2} Referencia bibliográfica (116)

{3} " " (117)

{4} " " (63)

{5} " " (119)

{6} " " (120)

- {7} Referencia bibliográfica (121)
- i En el punto cúspide de un período de acumulación.
- ii Antecediéndole una serie continua de días de las mismas caractere
rísticas.
- j Día festivo precedido de otro festivo.

5. CARACTERISTICAS ESPECTRALES

Un importante aspecto de las series temporales, es su análisis espectral, el cual trata de la división de las series temporales en diferentes componentes de frecuencia. Este desarrollo de las ideas de Fourier junto con los trabajos modernos en el campo de las probabilidades constituye en la actualidad una herramienta matemática imprescindible, dada su aplicación (126-131), pues es difícil encontrar alguna rama de la ciencia que no conduzca al estudio de los datos en forma de series temporales.

5.1 Espectros de potencia

Una de las principales suposiciones que se suele hacer es - que el proceso estocástico correspondiente sea estacionario y que pueda ser adecuadamente descrito por los momentos menores de su función

de probabilidad, media y varianza, por la función de covarianza y la transformada de Fourier de ésta, o sea, el espectro de potencia.

Cualitativamente una serie estacionaria es aquella que está en equilibrio estadístico, en el sentido de que no contiene ninguna tendencia, mientras una que no lo sea, es la que sus propiedades cambian con el tiempo. Como de hecho en el campo de la meteorología y de la contaminación atmosférica las series suelen ser no estacionarias - (132) o si lo son es sobre cortos períodos de tiempo, la mayoría de los métodos de análisis están basados en técnicas de extracción o filtrado de la tendencia dejando una serie que pueda ser tratada como estacionaria, ya que sus propiedades estadísticas no se modifican en el tiempo. Estas se pueden resumir computando ciertas funciones de los datos. La que primero se utilizó para este propósito fue la función de autocovarianza.

Así, mientras que la media mide la posición ó centro de gravedad de la distribución y la varianza su variabilidad ó dispersión, ocurre en general, que los valores contiguos de una serie temporal están correlacionados y, por tanto, en el caso de series estacionarias será necesario especificar su función de autocovarianza, o bien, la función de autocorrelación de la muestra. Esta es interesante en algunas situaciones porque da una visión de la forma en que la dependencia se amortigua con el retardo ó separación entre puntos de la serie, pero a veces es difícil de interpretar a causa de que valores contiguos pueden estar altamente correlacionados.

Si la serie consiste en una composición ó combinación lineal de varias ondas, su varianza se puede distribuir en componentes de po

tencia o varianza media en las diferentes frecuencias. Si la serie temporal es, además, estacionaria, la varianza del correspondiente proceso estocástico se puede descomponer en contribuciones en un intervalo continuo de frecuencias, según

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} T(f) \cdot df$$

donde $T(f)$ es llamado espectro de potencia del proceso estocástico. Por tanto, $T(f) \cdot df$ dará una medida aproximada de la potencia media en la banda f a $f + df$.

Este espectro está relacionado con la función de autocovarianza según la relación de la transformada de Fourier, la cual, físicamente representa la distribución de la intensidad de la señal con la frecuencia. Por tanto, el conocimiento de la función de autocovarianza es equivalente al del espectro del proceso, es decir, la curva descrita por el espectro de potencia nos revelará la forma en que se distribuye la varianza del proceso estocástico con la frecuencia.

En la práctica solo es posible operar con un número finito de puntos. Cuando además, estos valores están dados solamente en un instante específico de tiempo ó cuando es una cantidad física la que se acumula en un intervalo de tiempo adecuado, las series temporales se llaman discretas, pudiéndose determinar el intervalo de muestreo que contenga la información correspondiente de la serie original. Es precisamente éste parámetro, el intervalo de muestreo Δx , el que va a limitar mediante una cota superior, llamada frecuencia de Nyquist, la longitud del espectro.

Aunque para describir un proceso estocástico por su espectro sea necesario suponer la estacionaridad, en la práctica tal hipótesis no presenta serios problemas, puesto que, el espectro aísla las contribuciones en las series, las cuales, se asignan a las diferentes bandas de frecuencia. En general, una serie no estacionaria se caracteriza por la presencia de mucha potencia en las bajas frecuencias; en tales casos, todo lo que se necesita hacer es proceder al filtrado de las componentes no estacionarias en las bajas frecuencias y usar las series residuales para el análisis espectral.

5.1.1 Procedimiento de cálculo

Con la idea de distinguir las diferentes escalas de tiempos (periodicidades) que pudieran existir en las series temporales, hemos adoptado como sistema de tratamiento de los datos, la aproximación de Blackman y Tukey (133).

A nuestras series de N valores, igualmente espaciados en el tiempo, se le calculan todas las covarianzas para desfases de 0 a m unidades de tiempo, con $m < N$, calculándose la transformada coseno de estos $m + 1$ retardos, de una manera análoga a como se halla la transformada de Fourier de una variable continua, produciendo $m + 1$ estimaciones groseras del espectro de potencia que dan una medida aproximada de la varianza total de las series originales contribuyentes en cada longitud de onda. Estas estimaciones, posteriormente, son suaviza-

por una media ponderada de tres términos con objeto de lograr una estimación estable del espectro final en función de esas $m + 1$ estimas discretas.

El paso final cuando el espectro que intentamos calcular es una función continua, consiste en ajustar la curva suavizada de las $m + 1$ estimas. Esto equivale a suponer que el espectro del total, del cual nuestra serie sometida a análisis es una muestra, es de hecho una función continua.

Una gran ventaja de esta aproximación es que el máximo m utilizado en el cálculo del espectro, se puede fijar independientemente de la longitud N de la serie.

La resolución del espectro es directamente proporcional a m , y de hecho así sucede, puesto que el número de estimas espectrales es $m + 1$, de manera tal que si el m elegido es muy pequeño, la resolución también lo será. Sin embargo, dichas estimas serán altamente estables desde el punto de vista estadístico. Según Tukey cada estimación se distribuye como una chi-cuadrado dividida por los grados de libertad de la serie, con lo cual, es fácilmente determinable su intervalo de confianza.

Una de las principales ventajas de este método de aproximación es que se puede elegir un m que nos logre en cada caso individual un compromiso óptimo entre la resolución espectral deseada y la estabilidad estadística de las estimas individuales del espectro.

El programa que ha realizado el cálculo automático necesario para la realización de los espectros ha sido el BMD02T que presenta como limitación de tratamiento 1000 datos y 199 lags para cada serie.

La salida da los espectros de ambas variables en función de la

frecuencia. En ellos, se estiman los coeficientes de correlación seriales, con lo que es posible asignar el tipo de continuo nulo que representa a la población de las series. A partir de aquí, se trazan o calculan sus niveles de confianza, nosotros solo trazaremos los del 95%, haciendo la suposición de que el valor local es la magnitud verdadera del espectro de la población en cada longitud de onda, λ , particular. El límite de confianza vendrá dado por un segundo continuo, cuyo valor para cada λ en el espectro, será igual a un múltiplo, >1 , del valor del continuo nulo en esa misma λ .

Consiguientemente, si consideramos las variables meteorológicas como variables de control y la concentración del aerosol Fe como dependiente, éstas, estarán gobernadas por aquéllas mucho más estrechamente para determinados períodos de oscilación y de esta manera serán destacables a simple vista las estimas significativas, o sea, aquellas que caen fuera de esos límites.

5.2 Espectros de coherencia y de fase

Para encontrar la adecuada interpretación entre las fluctuaciones en los diversos espectros es necesario considerar la información cross-espectral ó espectral cruzada, más convenientemente definida en función de las magnitudes coherencia y fase.

La función de cross-correlación de un proceso estocástico, de dos variables, mide la correlación entre ambos procesos a diferentes

lags ó retardos. El correspondiente cross-espectro contendrá dos clases distintas de información acerca de la dependencia: la ligada al espectro de coherencia al cuadrado (de ahora en adelante lo identificaremos por coherencia simplemente), que efectivamente mide la correlación entre las dos series temporales en el espacio de la frecuencia, y la que ofrece el espectro de fase, que mide la diferencia de fase entre los mismos procesos.

De aquí que, la magnitud de la coherencia se pueda definir como la longitud del vector en el plano de los siguientes espectros, el coespectro (que mide la covarianza entre las componentes en fase) y el de cuadratura (que lo hace con las que están fuera de fase), normalizado por la media geométrica de ambos. La magnitud fase de la coherencia será el ángulo de fase de éste vector.

El espectro de coherencia es útil, además, en la práctica, porque proporciona una medida adimensional de la correlación entre las dos series en función de la frecuencia, a diferencia del cross-espectro de amplitud, el cual, depende de la escala de medida.

Solo nos queda por establecer los niveles de confianza del espectro de coherencia, así como, el error de las estimas de las fases. Mientras que para éstas últimas no existió ningún problema a la hora de su determinación, el inconveniente se presentó, sin embargo, a la hora de calcular los niveles de confianza de la coherencia. Inconveniente que surgió al tratar de aplicar el método descrito por Panofsky y Brier (134). Consultada con los autores tal discrepancia se nos indicó la presencia de dos errores en su texto que explicaban la anomalía.

Con objeto de comprobar la fiabilidad de nuestros resulta -

dos, aplicando el método que se sigue en el siguiente apartado, verificamos que estaban en total acuerdo con los obtenidos empleando el test de Goodman (135) en el cual se basaban aunque con errónea aplicación a quéllos autores.

Así, es de esperar que sean numerosos los autores que hacen uso de esta técnica cuando tratan de comprobar el grado de dependencia de las variables puestas en juego en sus diferentes armónicos: Thompson (136), lo hace para estudiar el ciclo de sequía de 20 años en latitudes medias; Panofsky et al. (137), para valorar el grado de dependencia de las fluctuaciones horizontales del viento; Hess et al. (138), - estudian la distribución de la energía en la capa límite planetaria; Gerety et al. (139), la relación de los ciclos de las manchas solares con la precipitación y la temperatura, por destacar una pequeña muestra entre los muchos que la emplean en la actualidad.

5.2.1 Procedimiento de cálculo

El símil del sistema se puede comprender como las fluctuaciones que experimenta la variable de salida ó dependiente afectada por las de control ó entrada al sistema. Las series, en nuestros casos concretos, estarán compuestas por los promedios diarios, a excepción de un solo caso que será de 12 horas, discretizados a intervalos regulares que darán lugar a N parejas de datos. Como etapa preliminar se calcularon las covarianzas cruzadas y la función de cross-correlación con objeto de determinar el punto de truncación óptimo, que trata de hallar

el compromiso adecuado entre fidelidad y estabilidad estadística de las estimas, según la amortiguación que experimenta dicha función.

Tras este ajuste se procedió al cálculo y posterior representación gráfica de los espectros de coherencia y de fase determinados por sus estimas.

Por último, se calcularon los intervalos de confianza de ambos espectros: el de coherencia, basado en un test de significación de hipótesis nula (140), el cual, supone que la variable aleatoria

$$\frac{(v - 2) \cdot \bar{k}^2(f)}{2(1 - \bar{k}^2(f))}, \quad \text{siendo } v \text{ los grados de libertad}$$

se distribuye, aproximadamente, como una $F_{2, v-2}$ de Fisher-Snedecor si la función de respuesta es cero. De una manera análoga, se hallaron los intervalos de confianza para las estimas del espectro de fase en función de la misma $F_{2, v-2}$ y de la estima de la coherencia en esa banda de frecuencia, debiéndose, aquélla, solamente calcular cuando ésta difiera significativamente de cero, con objeto de asegurar suficientemente su estabilidad.

5.3 Resultados

Tratamos, en este apartado, de interpretar los resultados obtenidos del análisis espectral, que en nuestro caso vienen representados, en forma gráfica, tal como lo suministra el programa PLOTTER que

hemos diseñado a tal efecto. En general, representamos los distintos - espectros por parejas de variables, en los que en ordenadas viene la - varianza normalizada y en abscisas la frecuencia en ciclos por día. También se representa el continuo nulo de la población serial, así como, el continuo del nivel de confianza de las estimas del 95%. De la misma manera, se da la anchura de banda, b , de la ventana espectral usada.

Por otra parte, se indican los espectros de coherencia, al - cuadrado como dijimos anteriormente, y el de fase, en unidades de fracción de longitud de la circunferencia. Solamente consideraremos significativas aquellas estimas de la coherencia superiores al nivel del - 99% y para las de fase serán del 95%.

5.3.1 Del índice de consistencia, módulo de la velocidad del viento y frecuencia diaria de calmas

En la Figura 5.3.1.a, se aprecia el espectro de potencia de la serie temporal del índice de consistencia, IC, y el de $|v|$, para el período Enero-77 a Febrero-78. En este último se advierten dos periodicidades : $(0.138-0.145)\text{días}^{-1} \approx 6.9-7.2$ días (onda sinusoidal pura) y $0.237\text{días}^{-1} \approx 4$ días, frecuentemente interpretadas como débiles manifestaciones de las situaciones anticiclónicas y ciclónicas en la escala sinóptica de tiempos, no pudiendo hacer ninguna afirmación en el - del IC.

En la Figura 5.3.1.b, existe marcada coherencia, próxima a la unidad, entre estas dos variables en las bandas de frecuencias: $(0.026-$

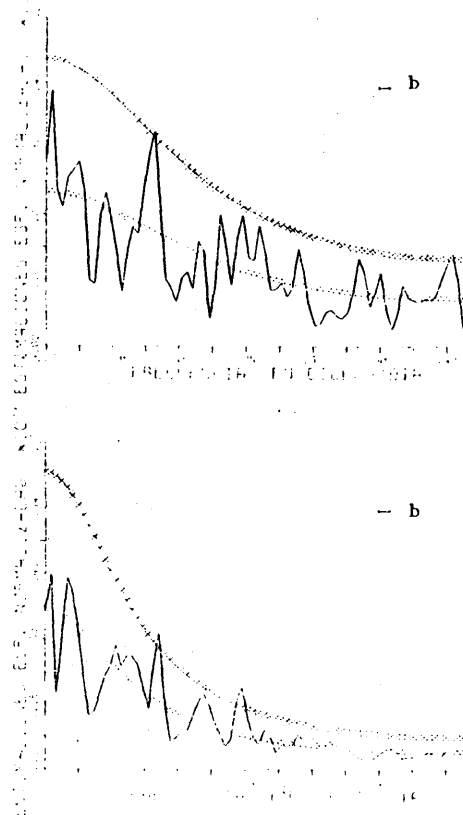


Figura 2.3.1.a, Espectros de potencia del v (parte superior) y del u (parte inferior), $N=400$, $n=75$, $\Delta t=1$ día

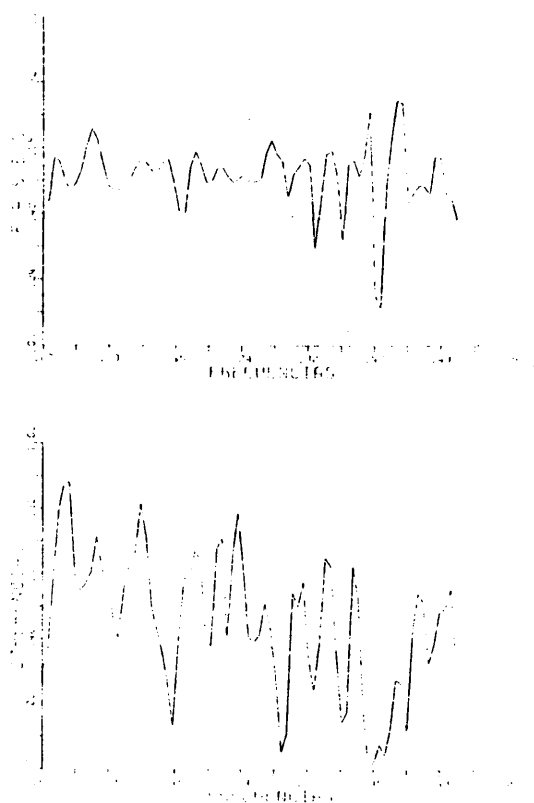


Figura 5.3.1.b, Espectros de coherencia y fase del $|v|$ e IC

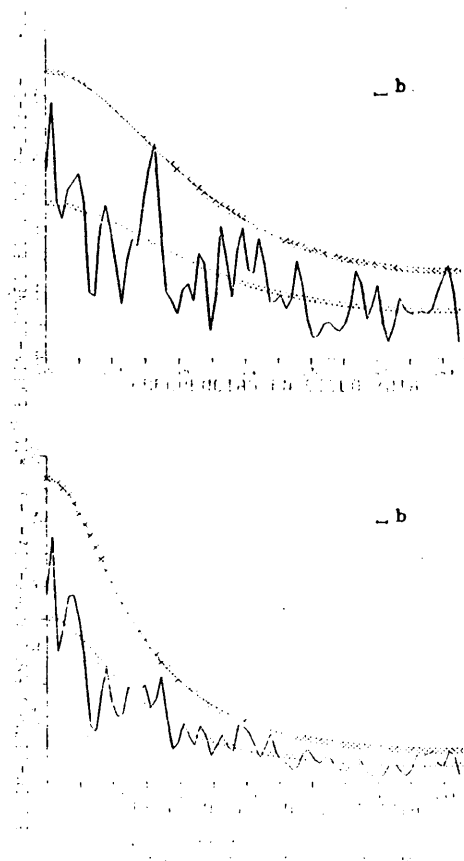


Figura 5.3.1.c, Espectros de potencia de las calmas(p.inferior) y del IC(p.superior), $N=402$, $m=76$, $\Delta t=1$ día

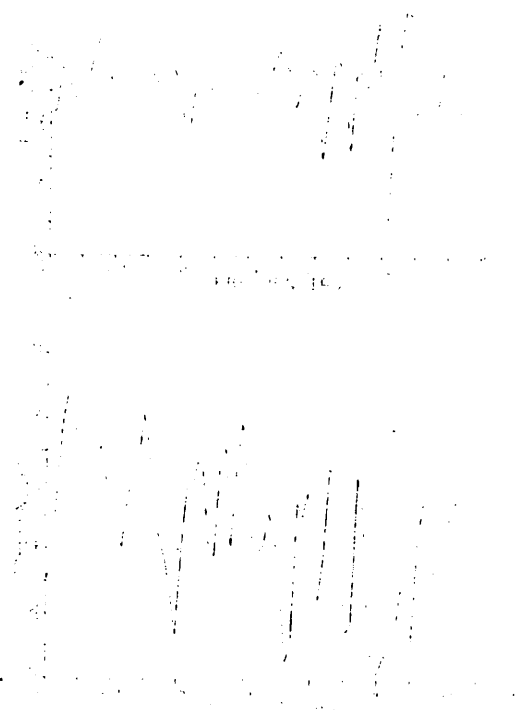


Figura 5.3.1.d, Espectros de coherencia y fase de las calmas e IC

$-0.036) \text{ días}^{-1} \approx 28-43 \text{ días}$, $0.237 \text{ días}^{-1} \approx 4 \text{ días}$ y $0.309 \text{ días}^{-1} \approx 3 \text{ días}$. Todas las fases correspondientes a éstas estimas están en la banda $0^\circ \pm 15^\circ$, con lo cual la relación, entre estas dos variables, en cualquiera de estas oscilaciones es la de tipo lineal directo.

De la misma manera, en las Figuras 5.3.1.c y 5.3.1.d, no se observa ningún pico espectral muy definido en el espectro de calmas, manteniéndose en la banda (28-43) días, también la relación lineal (inversa) en oposición de fase, $180^\circ \pm 9^\circ$, ambas variables. Consiguientemente, es perfectamente admisible atribuir la manifestación de esta oscilación a la influencia que determina el ciclo índice.

5.3.2 De la concentración y el módulo de la velocidad del viento

En la Figura 5.3.2 se representan los diferentes espectros correspondientes a los períodos anuales 1974,75,76 y 77. La forma de no aleatoriedad presente en cada una de estas series temporales de la concentración es la persistencia simple que predomina sobre la de cualquier otro tipo, no ocurriendo lo mismo para el $|v|$. En el espectro promedio de los cuatro que aquí se exponen aparece una onda sinusoidal pura, mucho más definida que en cualquiera de éstos, en la banda $(0.138 - 0.145) \text{ días}^{-1} \approx 6.9 \text{ a } 7.2 \text{ días}$. Con objeto de resolver los picos que no se presentan con regularidad, alguno de los cuales no tienen interpretación física a priori, establecemos un nivel de significación adicional a posteriori con el cual se pretende que las diferentes manifestaciones de tales oscilaciones aparentes haga improbable su atribución

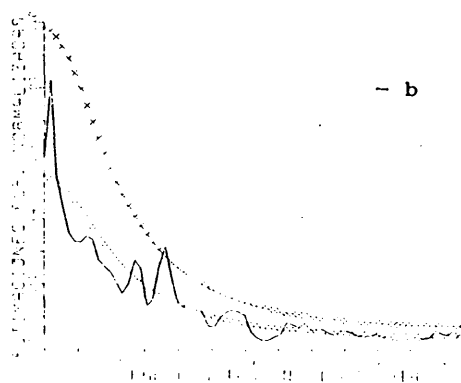
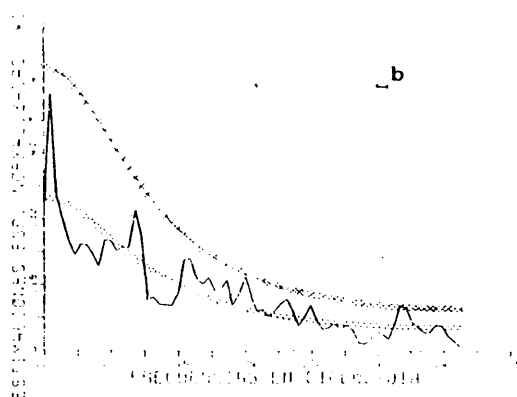


Figura 5.3.2. Espectros de potencia de la concentración (p.inferior) y del $|v|$ (p.superior), 1974; $N=380$, $m=72$, $\Delta t=1$ día

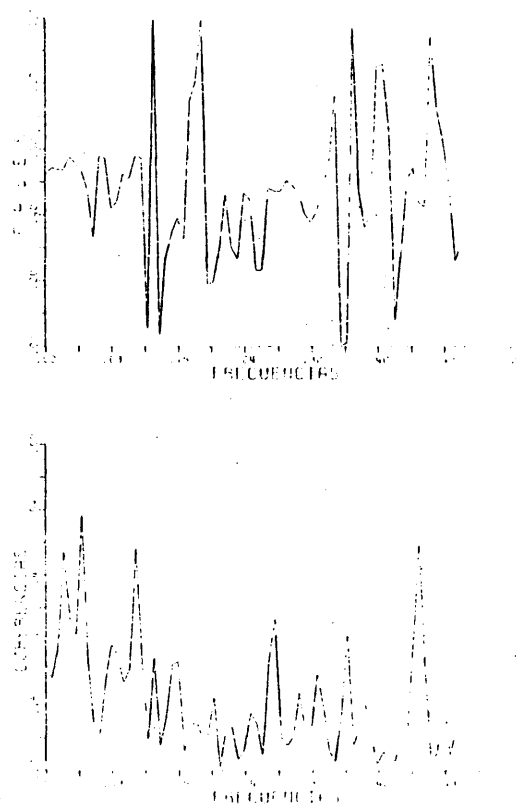


Figura 5.3.2 Espectros de coherencia y fase de la concentración y el $|v|$, 1974;

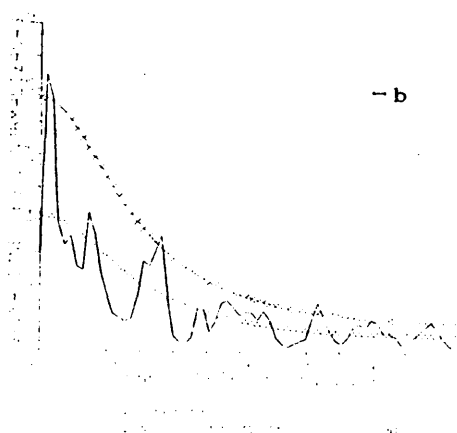
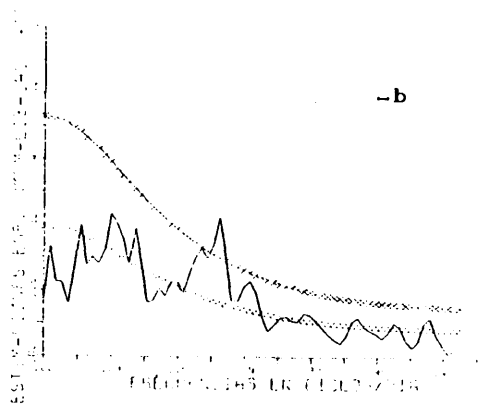


Figura 5.3.2 Espectros de potencia de la concentración y el $|v|$, 1975; $N=380$, $m=72$, $\Delta t=1$ día

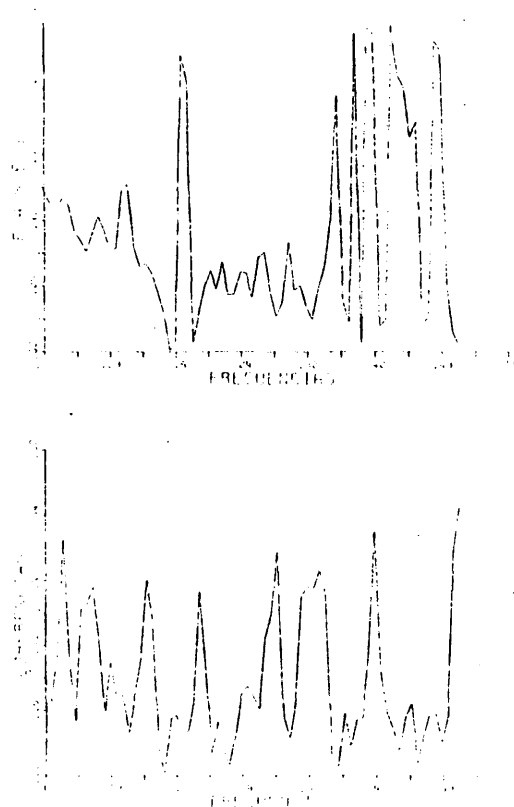


Figura 5.3.2 Espectros de coherencia y fase de la concentración y el $|v|$, 1975

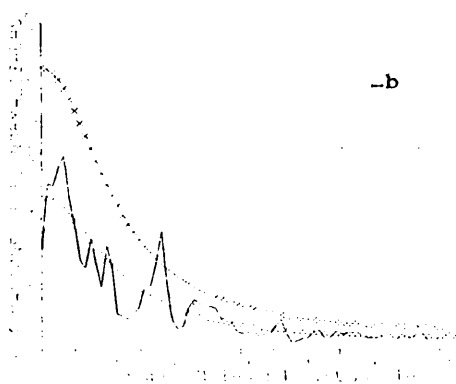
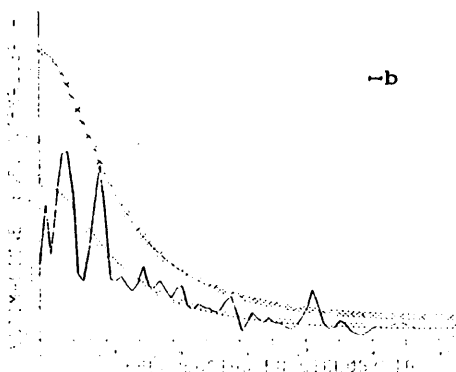


Figura 5.3.2 Espectros de potencia de la concentración y el $|v|$, 1976; $N=380$, $m=72$, $\Delta t=1$ día



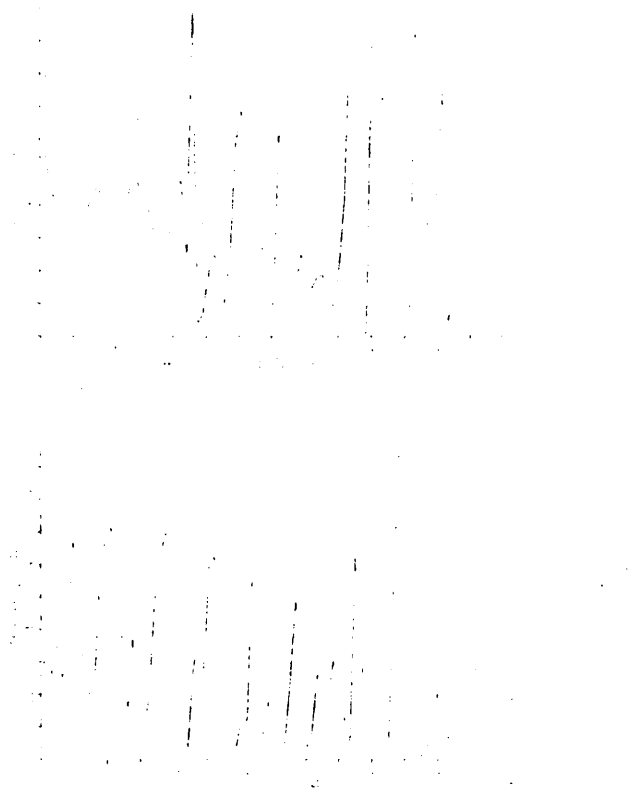


Figura 5.3.2 Espectros de coherencia y fase de la concentración y del $|v|$, 1976.

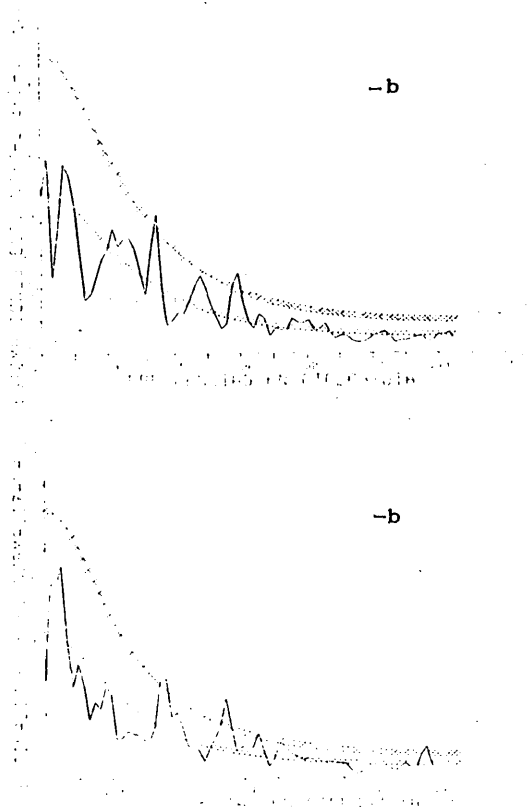


Figura 5.3.2 Espectros de potencia de la concentración y el $|v|$, 1977; $N=380$, $m=72$, $\Delta t=1$ día

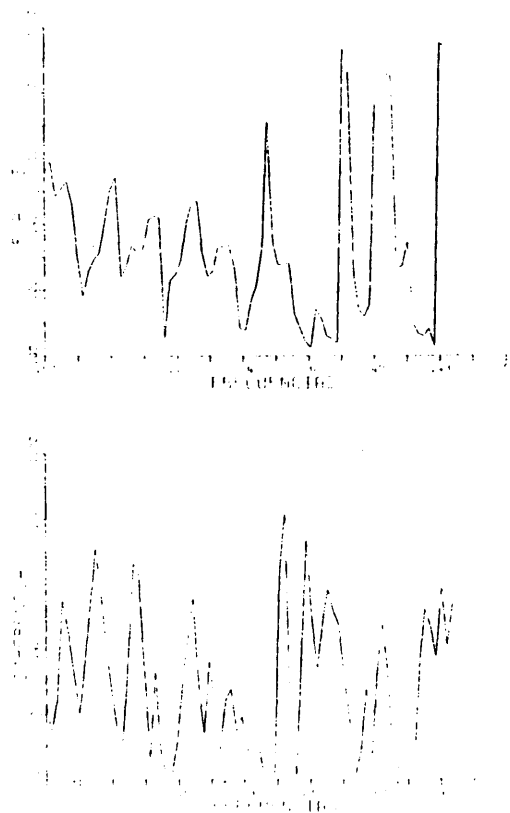


Figura 5.3.2 Espectros de coherencia y fase de la concentración y el $|v|$, 1977.

a la variación del muestreo. Ninguno de éstos picos resultó significante a excepción del de 7 días.

Por otra parte, con la idea de apreciar si ésta oscilación es afectada por la correspondiente en el espectro del $|v|$, se calcularon los respectivos de coherencia y fase. La baja coherencia que se observa en esta frecuencia nos obliga a entender que éste parámetro meteorológico no afecta las variaciones semanales de la concentración del aerosol hierro en la atmósfera.

5.3.3 Manifestación de la oscilación diaria de la concentración

Con este fin, hemos disminuído el intervalo de muestreo durante el período 19-IV-77 a 30-VI-77. A esta serie temporal se le calculó el espectro de potencia con el resultado expuesto en la Figura 5.3.3 .

Se distinguen, perfectamente, dos picos: el de $0.37 \text{ días}^{-1} \approx 27 \text{ días}$ y el $0.96 \text{ días}^{-1} \approx 1 \text{ día}$. Procediendo de la misma manera que en el apartado anterior se consiguió discriminar como única estima real ó significativa ésta última mientras que la de 27 días parece ser debida a la variación del muestreo, con lo que se patentiza por medio de esta manifestación la presencia de los fenómenos de acoplamiento y desacoplamiento de las capas de la baja atmósfera, así como, la propia actividad industrial.

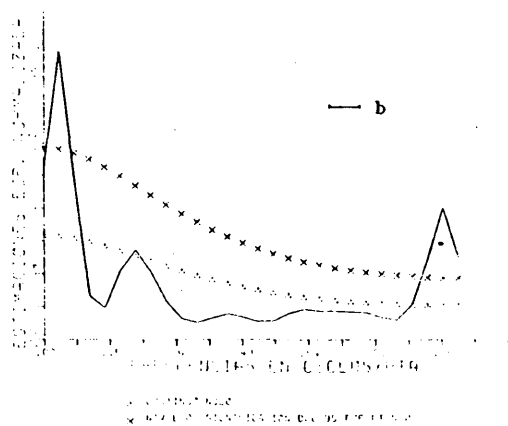


Figura 5.3.3 Espectro de potencia de la concentración, $N=144$, $m=27$, $\Delta t=0.5$ días

6. CONCLUSIONES

- 1.- Para toma de muestra de aire atmosférico ha sido puesto a punto un dispositivo, con filtro de membrana, capaz de conseguir la suficiente cantidad analítica de materia suspendida en la atmósfera.
- 2.- Se ha ideado un sistema de calibración multielemental, rápido y preciso, basado en las técnicas espectrométricas de fluorescencia de rayos X y de absorción atómica con el fin de conseguir unos patrones que idealizan la muestra real.

3.- El límite de detección, que hemos logrado por la técnica analítica empleada, ha sido del orden de $0.1\mu\text{g}$, el cual, está muy por debajo de la masa elemental total diaria que ha sido de unos $55\mu\text{g}$ por término medio.

4.- A este bajo límite de detección contribuyó de una manera decisiva el diseño y realización de los soportes portamuestras, de cloruro de polivinilo, diferente del que están compuestos los originales del espectrómetro y que nos permitió disminuir los tiempos de conteo con la consiguiente mejora de la relación tiempo-sensibilidad.

5.- La exactitud del método analítico viene reflejada por los errores relativos de las estimas de las masas sobre el filtro. Presenta dos componentes, una fija de un 3% independiente de la cantidad de Fe en la muestra, y otra, que varía en función de ésta.

6.- Se ha determinado la expresión

$$\lambda = (0.117 \pm 0.041) \cdot p$$

por la que se puede estimar unos valores medios del coeficiente de lavado del aerosol hierro en la atmósfera en función de la intensidad de precipitación.

7.- Se patentiza el efecto de lavado por la precipitación comparando las evoluciones semanales de la concentración y la precipita

ción. A un mínimo de precipitación (mínimo efecto de lavado) le corresponde un máximo de concentración.

- 8.- Se ha definido un coeficiente de dispersión (o transporte) del aerosol en función del cambio relativo que experimenta el módulo de la velocidad del viento. Este cambio es, a su vez, un factor determinante en los niveles de concentración observados.
- 9.- Se puede establecer que para caracterizar los niveles medios de concentración del aerosol Fe, en nuestro lugar de ubicación, solamente es necesario clasificar las situaciones sinópticas tipo en cuatro grupos básicos, los cuales, no presentan diferencias significativas dentro de los grupos pero sí, y de muy alto grado, entre ellos.

La contribución de dos de ellos, B y C, al balance global - de la concentración es, aproximadamente, el 90% .

- 10.- De los datos discretos de la dirección del viento se puede determinar su dirección media y un índice de consistencia de ésta.

Hemos encontrado una estrecha relación, de tipo cuadrático, entre la desviación standard de la dirección del viento y su índice de consistencia.

Para cada índice de consistencia hemos definido la amplitud máxima diaria de variación de la dirección del viento.

Consiguientemente, el índice de consistencia se puede usar como parámetro de selección en los problemas donde sea necesario - conocer la dirección fuente-receptor de los contaminantes.

- 11.- La influencia del módulo diario de la velocidad del viento sobre el índice de consistencia es independiente de la dirección - de procedencia.

El $|v|$ influye proporcional y directamente en el índice de consistencia. Sin embargo, la frecuencia relativa de las horas de calma influye proporcional e inversamente.

- 12.- La clasificación de la dirección dominante del viento, sin tener en cuenta su consistencia, puede dar lugar, y de hecho así - ha ocurrido, a una falsa caracterización, incluso antagónica, en la variación de las concentraciones.

- 13.- El factor meteorológico, $|v|$, juega un papel convincente en la modulación de las concentraciones afectandolas de dos formas claramente definidas; una de tipo directo ó de aporte, con vientos que proceden del sector ($22.5^\circ + 157.5^\circ$) identificado como sucio, y otra, inversa ó de limpieza conforme dicho módulo aumenta en los - flujos del sector ($157.5^\circ + 22.5^\circ$).

- 14.- Las condiciones en que se dan las concentraciones extremas identifican una serie de aspectos meteorológicos:

- a) Las máximas, están asociadas a la presencia de vientos débiles y secos poco consistentes y al final de un período continuo de situaciones típicamente anticiclónicas.
- b) Las mínimas, a vientos muy rápidos, de mayor consistencia, procedentes del sector limpio, en pleno proceso lluvioso y bajo la presencia de situaciones sinópticas 3 y 4. Estas, a su vez, demues

tran el poder autodepurador de la atmósfera.

- 15.- Se ha desarrollado un modelo de predicción de las concentra ciones máximas del aerosol Fe que obedece a la siguiente expresión

$$C_M = m \cdot \bar{C} \cdot t^a$$

con $a = -(0.333 \pm 0.048)$ característico del contaminante, y, tam - bien, dependiente de los mecanismos de difusión y emisión del área donde esté ubicado el punto de muestreo.

Estos valores máximos no solo dependen del tiempo de inte - gración, sino también, de una magnitud tan simple y fiable como la concentración media de la serie temporal analizada.

- 16.- Las concentraciones diurnas, así como sus fluctuaciones, se manifiestan acusadamente mayores que las nocturnas, acentuándose - este carácter en las situaciones anticiclónicas. En consecuencia, se patentiza una contribución de origen antropogénico a la canti - dad total del aerosol en suspensión en la atmósfera.

- 17.- La evidencia estadística que proporciona la aplicación del análisis espectral nos ha permitido identificar algunas oscilacio - nes en la escala de tiempos que liga ciertas variables utilizadas en este trabajo.

- 18.- Se ha puesto de manifiesto, en las distintas escalas de tiem - pos, que la relación existente entre el $|v|$ y el IC es de tipo li -

neal directa, mientras que entre el IC y la frecuencia diaria de calmas es lineal e inversa.

19.- La clase de no aleatoriedad predominante, presente en las series temporales de la concentración del aerosol en la atmósfera, es la persistencia; también, se ha presentado, aunque en menor proporción, la componente sinusoidal de período 7 días.

20.- La oscilación semanal del módulo de la velocidad del viento no afecta a la variación semanal del aerosol hierro.

21.- Al disminuir el intervalo de muestreo, apareció la oscilación (sinusoidal pura) de periodicidad 1 día.

=====

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) V. Goodhill
Trans. of the Amer. Acad. of Ophthalmology and Otolaryngology, May-June, pag. 463, (1971).
- (2) J.E. Evelyn
Fumifugium: Or the inconvenience of the Air and Smoke of London Dissipated, Published by His Majesty's Command, (1661)
- (3) J. Catalá de Alemany
Contaminación Atmosférica, Separata de la Revista de la Universidad Complutense, Vol. XXV, No. 105, (1976).
- (4) L.C. McCabe
Air Pollution, Proceedings of the U.S. Technical Conference on..., New York, (1952).

- (5) J.N. Pitts Jr.
Pollution and Politics: A chemist view, Conference on Science in the Control of Smog, California Institute of Technology, Pasadena, Calif., Nov., (1971).

- (6) H.E. Stokinger
The Spectre of Today's Environmental Pollution USA Brand: New Perspectives from an Old Scout, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 30, 195-217, (1969).

- (7) International Conference on Man's and His Air Environ., "Resolution", Riverside, Cal., Dec., (1970).

- (8) National Academy of Sciences, The Social and Economic Costs - and Benefits of Compliance with the Auto Emission Standard Established by the Clean Air Amendments of 1970, Report for the Committee on Public Works of the U.S. Senate, Dec., (1973).

- (9) R.J. O'Brien et al.
Environ. Sci. and Technol., 9, 577, (1975).

- (10) D. Grosjean y S.K. Friedlander
J. Air Poll. Con. Assoc., 25, 1106, (1975).

- (11) G.M. Hidy et al.
Summary of the California Aerosol Characterization Experiment, J. Air Poll. Con. Assoc., 25, 1106, (1975).

- (12) W.E. Wilson Jr., A. Levy y D.B. Wimmer
J. Air Pollut. Con. Assoc., 22, 27, (1972).
- (13) R.B. Husar y K.T. Whitby
Environ. Sci. and Technol., 7, 241, (1973).
- (14) S.I. Rasool
Chemistry of the Lower Atmosphere, Plenum Press, New York,
(1973).
- (15) S.K. Friedlander
Chemical element Balances and Identification of Air Pollu -
tion Sources, Environ. Sci. and Technol., 7, 235-241, (1973).
- (16) R.J. Charlson et al.
Overview of the California Aerosol Chemistry Experiment, -
167th Amer. Chemical Society Meeting, Division of Enviroment
tal Chemistry, Los Angeles, Cal., (1974).
- (17) G.M. Hidy y C.S. Burton
Int. J. Chem. Kinetics, 1, 509-541, (1975).
- (18) D. Grosjean
Aerosols, National Academy of Sciences Panel on Photochemi-
cal Oxidants and Ozone, Committee on Medical and Biological
Effects of Environmental Pollutants, Ch.3, (1976).

- (19) B.J. Finlayson y J.N. Pitts Jr.
Science, Jan., (1976).
- (20) K.T. Whitby et al.
Physical mechanisms governing the dynamics of Los Angeles -
smog aerosol, J. Coll. Interface Sci., 39, 211-224, (1972).
- (21) R.R. Rogers
A Short Course in Cloud Physics, Pergamon Press, (1976).
- (22) G.M. Sverdrup et al.
Characterization of California Aerosols- II aerosol Size -
Distribution Measurements in the Mojave Desert, Atmos. Envi
ron., 9, 483-494, (1975).
- (23) N.H. Fletcher
The Physics of Rain Clouds, Cambridge University Press, -
(1962).
- (24) K.T. Whitby et al.
The aerosol size distribution of Los Angeles smog, J. Coll.
Interface Sci., 39, 117-210, (1972).
- (25) R.E. Lee y S.S. Goranson
National air surveillance cascade impactor network.I. Size
distribution of suspended particulate matter in air, Envi -
ron. Sci. and Technol., 6, 1019-1024, (1972).

- (26) S. Kadowaki
Size distribution of atmospheric total aerosols, sulphate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area, *Atmos. Environ.*, 10, 39-43, (1976).
- (27) G.M. Hidy
Characterization of Aerosols in California (ACHEX), Final Report to the Air Resources Board, State of California, ARB Contract No.358, (1975).
- (28) A.C. Stern
Summary of existing air pollution standards, *J. Air Poll. - Con. Assoc.*, 14, 5-15, (1964).
- (29) R.S. Brief
Metals carbonyls, *Arch. Environ. Health*, 23, 373-384, (1971).
- (30) A.L. Hammond
Mercury in the environment: natural and human factors, -
- (31) M. Winell
An international comparison of hygiene standards for chemicals in the work environment, *Ambio*, 4, 34-36, (1975).
- (32) J.S. Haldane y J.G. Priestley
Respiration, Oxford University Press, 415, (1935).

- (33) D. Bryce-Smith y H.A. Waldron
Lead,behaviour and criminality, *The Ecologist*, 4, 367-377,
(1974).
- (34) M. Lob y P. Desbaume
Lead and criminality, *Brit. J. Indust. Med.* 33, 125-127, -
(1976).
- (35) P.K. Mueller y G.M. Hidy
Atmospheric Aerosols in Southern California, California Air
Environment, University of California, Statewide Air Pollu-
tion Research Center Offic. Pub., 6, (1977).
- (36) M.S. Miller et al.
A Chemical Element Balance for the Pasadena Aerosol, *J. Co-
lloid Inetrface Sci.*, 39, 165, (1972).
- (37) G.M. Hidy y J.R. Brock
The dynamics of aerocolloidal Systems, Pergamon Press,(1970).
- (38) S.S. Butcher y R.J. Charlson
An introduction to air chemistry, ch.9, Academic Press, New
York, (1972).
- (39) G. Madelaine y A. Renoux
L'aerosol atmosphérique. Sa nature et sa mesure, *Pollution
Atmosphérique*, 64, 389-397, (1974).

- (40) E. Robinson y R.C. Robbins
Gaseous sulfur pollutants from urban and natural sources, -
J. Air Pollut.Con. Assoc., 20, 233-235, (1970).
- (41) J.D. Butler
Air Pollution Chemistry, Academic Press, (1979).
- (42) G.B. Morgan y G. Ozolins
Air Quality Surveillance, Introduction to the Scientific Study
of Atmospheric Pollution, Reidel Pub.Co., Holland, (1971).
- (43) D.E. Painter
Air Pollution Technology, Reston Pub.Co., (1974).
- (44) L.E. Ranweiler y J.L. Moyes
Atomic absorption procedure for analysis of metals in atmos -
pheric particulate matter, Environ.Sci. and Technol., 8, 152-
156, (1974).
- (45) J.D. Butler et al.
Characterization of aerosol particulates by scanning electron
microscope..., Int.J.Environ.Stud., 9, 93-103, (1976).
- (46) U. Bonafé et al.
Mask correlation spectrophotometry. Advanced methodology -

for atmospheric measurements, Atmos. Environ., 10, 469-474, (1976).

- (47) S. Sandroni y C. Cerutti

Long path measurements of atmospheric sulphur dioxide by a Barringer Cospec III, Atmos. Environ., 11, 1225-1232, - (1977).

- (48) F. Evangelisti et al.

Application features of mask correlation spectrophotometry to long horizontal paths, Atmos. Environ., 12, 1125-1131, - (1978).

- (49) J.H. Seinfeld

Air Pollution: Physical and Chemical Fundamentals, McGraw-Hill, Inc., (1975).

- (50) P.O. Wagner

Analysis of Air Pollutants, Wiley-Interscience Pub., 202, - New York, (1976).

- (51) F. Löffler

Collection of particles by fiber filters, Air Pollution Control, Part I, Wiley-Interscience Pub., New York, (1971).

- (52) E.G. Richardson

Aerodynamics Capture of Particles, Pergamon Press, (1960).

- (53) N.A. Fuchs
The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press, Oxford, (1964).
- (54) W. Strauss
Industrial Gas Cleaning, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- (55) R.G. Dorman
Filtration, Aerosol Science C.N. Davies ed., Academic Press, London, (1966).
- (56) J. Pich
Theory of Aerosol Filtration by Fibrous and Membrane Filters, Aerosol Science C.N. Davies ed., Academic Press, London, (1966).
- (57) R.G. Stafford y H.J. Ettinger
Filter efficiency as a function of particle size and velocity, Atmos. Environ. 6, 353-362, (1972).
- (58) T.N. Smith y C.R. Philips
Inertial collection of aerosol particles at circular capture, Environ. Sci. and Technol., 9, 564-568, (1975).
- (59) B.Y.H. Liu y K.W. Lee
Efficiency of membrane and nucleopore filters for submicrometer aerosols, Environ. Sci. and Technol., 10, 345-350, (1976).

- (60) K.R. Spurny et al.
Aerosols filtration by means of nuclepore filters structu -
ral and filtration properties, Environ. Sci. and Technol.,
3, 453-463, (1969).
- (61) T.Y. Kometani et al.
Environ. Sci. and Technol., 6, 617-620, (1972).
- (62) N.L. Borrow y R.S. Brief
Elemental Composition of Suspended Particulate Matter in Me -
tropolitan New York, Environ. Sci. and Technol., 5, 786, -
(1971).
- (63) J.R. Rhodes et al.
Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of air parti -
culates in Texas, Environ. Sci. and Technol., 6, 922-927, -
(1972).
- (64) T.G. Dzubyay y P.J. Lamothe
Polymer film as calibration standards for X-ray fluorescen -
ce analysis, Adv. X-ray Anal., 20, 411-421, (1977).
- (65) J.M. Jaklevic et al.
Phyto-induced X-ray fluorescence analysis using energy-dis -
persive detector and dichotomus sampler, X-ray Fluorescence
Analysis of Environmental Samples, Arbor Science, 3-18, -
(1977).

- (66) H.E. Bumsted
American Industrial Hygiene Association Journal, 25, 392, -
(1964).
- (67) D.C. Camp et al.
Inetrcomparison of Trace Element Determinations in Simula -
ted and Real Air Particulate Samples, X-Ray Spectrometry, -
4, 123-137, (1975).
- (68) C.L. Luke
Analytica Chimica Acta, 41, 237-250, (1968).
- (69) V. Verdingh
Nuclear Instruments and Methods, 102, 431-434, (1972).
- (70) G.H. Faye
Standard Reference Ores and Rocks Available from the Mines
Branch, Mines Branch Information Circular IC309, Department
of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Canada, (1973).
- (71) J.V. Gilfrich et al.
Analytical Chemistry, 45, 2002-2009, (1973).
- (72) R.D. Giaque et al.
Analytical Chemistry, 45, 671, (1973).

- (73) J.R. Rhodes et al.
Application of a Si(Li) Spectrometer to X-Ray Emission Analysis of Thin Specimens, in Low Energy X-and Gamma-Ray Sources and Applications, ed., C.A. Ziegler, Gordon and Breach, New York, 317, (1971).
- (74) J.R. Rhodes y C.B. Hunter
X-Ray Spectrometry, 1, 113-117, (1972).
- (75) V.M. Makov et al.
The Thin Layer's Criterion in X-Ray Spectral Fluorescence - Analysis, Zavoid. Lab., 34, 1459, (1968).
- (76) J.R. Rhodes
Design and Application of X-Ray Emission Analyzers Using Radioisotope X-or Gamma-Ray Sources, ASTM Special Technical - Pub., 485, 243, (1971).
- (77) J.R. Rhodes et al.
Low Energy X-and Gamma- Ray Sources and Applications, C.A. Ziegler ed., Gordon and Breach, 317, New York, (1971).
- (78) C.B. Hunter y J.R. Rhodes
Particle Size Effects in X- Ray Emission Analysis: Formulae Continuous Size Distributions, X-Ray Spectrometry, 1, 107 - 117, (1972).

- (79) J.R. Rhodes et al.
Energy- Dispersive X-Ray Emission Spectrometry for Multie -
lement Analysis of Air Particulates, in Air Quality Instru -
mentation, ed. J.W. Scales, ISA, 2, 1, (1974).
- (80) J. Catalá, E. Hernández y F. Valero
Elementos traza atmosféricos: patrones para análisis por -
fluorescencia de rayos X, 75 Aniversario de la Real Socie -
dad de Física y Química, Madrid, Octubre, (1978).
- (81) R. Jenkins y J.L de Vries
Instrumental Factors in the Detection of Low Concentrations
by X-Ray Fluorescence Spectrometry, Joint Symposium on Li -
mits of Detection in Analysis, Enschede, April, (1968).
- (82) P.M. Austin y R.A. Houze
Analysis of the structure of precipitation patterns in New
England, J. Appl. Met., 11, 926-935, (1972).
- (83) J.M. Hales
Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain, -
Atmos. Environ., 6, 635, (1972).
- (84) G. Drufuca y I.I. Zawadzki
Statistics of raingauge data, J. Appl. Met., 14, 1419-1429,
(1975).

- (85) A.L. Sins y D.M. Jones
Frequencies of short-period rainfall rates along lines, J. Appl. Met., 14, 1970-1974, (1975).
- (86) W.W. Kellog et al.
The sulphur cycle, Science, 175, 587, (1972).
- (87) W.F. Hunt Jr.
The precision associated with sampling frequency of log normally distributed air pollutant measurements, J. Air Pollut. Con. Assoc., 22, 687-691, (1972).
- (88) D.E. Phinney y J.E. Newman
The precision associated with the sampling frequencies of total particulate at Indianapolis, Indiana, J. Air Pollut. Con. Assoc., 22, 692-695, (1972).
- (89) M. Shoji y T. Tsukatani
Statistical model of air pollutant concentration and its application to the air quality standards, Atmos. Environ., 7, 487-501, (1973).
- (90) Y. Belot
Distribution des éléments chimiques dans les poussières de la ville de Paris, Atmos. Pollut., 63, 327-334, (1974).

- (91) D.M. Elsom
Spatial correlation analysis of air pollution data in an ur
ban area, Atmos. Environ., 12, 1103-1108, (1978).
- (92) A.M. Soler y E. Hernández
Situaciones meteorológicas locales típicas: Descripción y
frecuencia de las mismas, Revista de Geofísica, 1, 111-122,
(1977).
- (93) J. Catalá, E. Hernández y A.M. Soler
Situaciones meteorológicas locales típicas: parámetros o va
riables más características, Revista de Geofísica, 1, 245 -
252, (1978).
- (94) E.M. Markee Jr.
On the relationships of range to standard deviation of wind
fluctuations, Mon. Weath. Rev., 91, 83-87, (1963).
- (95) G.A. De Marrais
Atmospheric stability class determinations on a 481-meter -
tower in Oklahoma, Atmos. Environ., 12, 1957-1964, (1978).
- (96) K.C. Heidorn
An index to measure consistency of the wind direction for pe
riods around one day, Atmos. Environ., 12, 993-996, (1978).

- (97) G.M. Hidy y S.K. Friedlander
The nature of the Los Angeles Aerosol, in H.M. Englund and -
W.T. Berry eds., "Proceedings of the second International -
Clean Air Congress", Academic Press, New York, (1971).
- (98) W.C. Weimer y J.C. Langford
Iron-55 and stable iron in oceanic aerosols: forms and avai-
lability, Atmos. Environ., 12, 1201-1205, (1978).
- (99) G.M. Hidy, ed.
Aerosols and Atmospheric Chemistry, Academic Press, New York,
(1972).
- (100) S.Sadasivan
Trace elements in size separated aerosols over sea, Atmos. -
Environ., 12, 1667-1683, (1978).
- (101) J.M. Ondov et al.
Use of an inertial cascade impactor, Atmos. Environ., 12, -
1175-1186, (1978).
- (102) Colovas et al.
Particle size determination of trace elements in urban air,
Int. J. environ. Analyt. Chem., 3, 239-252, (1974).
- (103) H.O. Lannefors et al.

Elemental concentrations and particle size distributions in an urban atmospheric background aerosol, Nucl. Instrum. Meth., 142, 105-110, (1977).

(104) D.R. Lawson y J.W. Winchester

A standard crustal as a reference for elemental enrichment - factors, Atmos. Environ., 13, 925-930, (1979).

(105) D.R. Lawson y J.W. Winchester

Sulfur and crustal reference elements in nonurban aerosols - from Squaw Mountain, Colorado, Environ. Sci. and Technol., - 12, 716-721, (1978).

(106) K.R. Shah et al.

Determination of trace elements in petroleum by neutron activation analysis II. Determination of Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Sb, Eu, Au, Hg and U, J. Radioanal. Chem., 6, 413-422, (1970).

(107) E.S. Gladney et al.

Composition and size distributions of atmospheric particulate matter in the Boston area, Environ. Sci. and Technol., 8, - 436-441, (1974).

(108) D.F. Gatz

Relative contributions of different sources of urban aerosols: application of a new estimation method to multiple sites in Chicago, Atmos. Environ., 9, 1-18, (1975).

- (109) J.W. Kaakinen et al.
Trace element behavior in a coal-fired power plant, Environ. Sci. and Technol., 9, 862-869, (1975).
- (110) D.H. Klein et al.
Pathways of thirty-seven elements through a coal-fired power plant, Environ. Sci. and Technol., 9, 973-979, (1975).
- (111) D.W. Koppenhaal y S.E. Manahan
Hazardous chemicals from coal conversion processes, Environ. Sci. and Technol., 10, 1104-1107, (1976).
- (112) R.D. Smith et al.
Characterization and formation of submicron particles in - coal-fired plants, Atmos. Environ., 13, 607-618, (1979).
- (113) G.S. Kowalczyck et al.
Chemical Element Balances and Identification of Air Pollu - tion Sources in Washington, D.C., Atmos. Environ., 12, - 1143-1153, (1978).
- (114) Reiter et al.
Chemical components of aerosol particles in the lower tro - posphere above Central Europe measured under pure-air condi - tions, Atmos. Environ., 10, 841-855, (1976).

- (115) J.D. Ludwick et al.
Elemental concentrations of northern hemispheric air at Qui-
llayute, Washington, Atmos. Environ., 11, 1083-1088, (1977).
- (116) C. McDonald y H.J. Duncan
Atmospheric levels of trace elements in Glasgow, Atmos. En-
viron., 13, 413-417, (1979).
- (117) R. Dams et al.
Non destructive neutron activation analysis of air pollu-
tion particulates, Analyt. Chem., 42, 861-867, (1970).
- (118) J. Bogen
Trace elements in atmospheric aerosols in the Heidelberg -
area, measured by instrumental neutron activation analysis,
Atmos. Environ., 7, 1117-1125, (1973).
- (119) W. John et al.
Trace element concentrations in aerosols from the San Fran-
cisco Bay area, Atmos. Environ., 7, 107-118, (1973).
- (120) D.H. Pierson et al.
Trace elements in the atmospheric environment, Nature, 241,
252-256, (1973).

(121) R.I. Larsen

A new mathematical model of air pollution concentration averaging time and frequency, J. Air Pollut. Con. Assoc., 19, 24-30, (1969).

(122) T. McGuire y K.E. Noll

Relationship between concentrations of atmospheric pollutants and averaging time, Atmos. Environ., 5, 291-298, (1971).

(123) G. Drufuca y M. Giugliano

The duration of high SO₂ concentration in an urban atmosphere, Atmos. Environ., 11, 729-735, (1977).

(124) R.D. Shee y J.M. Pierrard

The annual average; an alternative to the second highest value as a measure of air quality, J. Air Pollut. Con. Assoc.,

(125) R.H. Hammerle W.R. Pierson

Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, Calif. by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence, Environ. Sci. and Technol., 9, 1058-1067, (1975).

(126) N.K Vinnichenko

Kinetic energy spectrum in the free atmosphere, Tellus, 22, 158-166, (1970).

- (127) D.E. Frye et al.
Note on the kinetic energy spectrum of coastal winds, Mon. Weath. Rev., 100, 671-673, (1972).
- (128) R. Shapiro
The variance spectrum of monthly mean central England temperatures, Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 101, 679-681, (1975).
- (129) T.J. Lyons
Mesoscale wind spectra, Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 101, - 901-910, (1975).
- (130) T.G.J. Dyer
An analysis of Manley's central England temperature data, - Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 102, 871-878, (1976).
- (131) E. Zurita
El ozono cerca del suelo en la atmósfera de Madrid: Variaciones temporales y formación fotoquímica, Tesis Doctoral, - Facultad de Físicas, Universidad Complutense, Madrid, (1979).
- (132) J. Horowitz y S. Barakat
Statistical analysis of the maximum concentration of an air pollutant: effects of autocorrelation and non-stationarity, Atmos. Environ., 13, 811-818, (1979).

- (133) R.B. Blackman y J.N. Tukey
The Measurement of Power Spectra, Dover, New York, (1958).
- (134) H. Panofsky y G. Brier
Some Applications of Statistics to Meteorology, The Pennsylvania State University Press, (1958).
- (135) N.R. Goodman
On the joint estimation of the spectra, cospectrum and quadrature spectrum of a two-dimensional stationary Gaussian - process, Sci. Pap.10, Eng. Statist. Lab., College of Engineering, New York University, 97 pag., (1957).
- (136) L.M. Thompson
Cyclical weather patterns in the middle latitudes, J. Soil Water Conserv., 28, 87-89, (1973).
- (137) C.F. Ropelewski, H. Tennekes y H.A. Panofsky
Horizontal coherence of wind fluctuations, Boundary Layer Meteor., 5, 353-363, (1973).
- (138) G.D. Hess y R.H. Clarke
Time spectra and cross-spectra of kinetic energy in the planetary boundary layer, Quat. J. Roy. Meteor. Soc., 99, 130-153, (1973).

(139) E.J. Gerety et al.

Sunspots, geomagnetic indices and the weather: A cross-spectral analysis between sunspots, geomagnetic activity and global weather data, J. Atmos. Sci., 34, 673-678, (1977).

(140) G.M. Jenkins y D.G. Watts

Spectral Analysis and its Applications, Holden-Day, (1968).

